

# **Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge**

Begründet von F. B. Ahrens

Herausgegeben von Professor Dr. H. Grossmann-Berlin

Neue Folge Heft 20.

---

## **Blausäure zur Schädlingsbekämpfung**

Von

**Dr. Gerhard Peters**

Frankfurt a. M.

Mit 21 Abbildungen



1.9.3.3

VERLAG VON FERDINAND ENKE IN STUTTGART

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einführung	5
I. Technologie der Blausäure und ihrer Derivate	7
Geschichtliches	7
Blausäurevorkommen in der Natur	8
Die Anfänge der Cyanidherstellung	10
Die Entwicklung des Cyanidbedarfs	12
Die modernen Methoden der Cyanidproduktion	13
II. Giftigkeit der Blausäure und ihrer Derivate	15
III. Bedeutung und Umfang der Schädlingsbekämpfung mit Blausäure	25
IV. Die Verfahren der Blausäurebegasung	41
Blausäureentwicklung aus Alkalicyaniden	45
Verfahren mit flüssiger Blausäure	49
Flüssige Cyanderivate	56
Flüssige Blausäure in aufgesaugter Form	58
Cyancalcium	65
Blausäureentwicklung aus organischen Stickstoffverbindungen	71
V. Gasschutz, Gasrest-Nachweis, Vergiftungsfälle und Gegenmittel	72

## Einleitung.

Das Thema, welches ich mir gestellt habe, ist weder ein ausschließlich chemisches noch ein rein biologisches und kann ebenso wenig nur von der hygienischen oder von der volkswirtschaftlichen Seite allein genügend gewürdigt werden. Der behandelte Stoff berührt ebensosehr den an hygienischen Problemen interessierten Chemiker oder Biologen wie den nichtakademischen Desinfektor; er berührt in ähnlichem Ausmaße das Arbeitsfeld eines für Vorratsschutz interessierten Verwaltungsbeamten wie das eines im Gesundheitswesen tätigen Arztes; kurz alle Kreise, die irgendwie an der jungen Wissenschaft der Schädlingsbekämpfung Anteil nehmen und dabei das große Gebiet der Blausäureanwendung nicht übersehen dürfen.

Danach versteht es sich, daß Form und Inhalt des vorliegenden Buches nicht den Wünschen einer der genannten Lesergruppen allein gerecht werden können. Ich habe mich sowohl bei der Behandlung chemischer Fragen als auch bei rein medizinischen Ausführungen möglichst auf das beschränkt, was auch dem Nichtspezialisten verständlich und wertvoll erscheinen dürfte, und andererseits verwaltungstechnische Eigenarten und Einzelheiten der praktischen Durchsungsarbeit nur kurz behandelt. So ergab sich von selbst eine Beschränkung in Form und Inhalt, die den nachfolgenden Ausführungen den Charakter einer informierenden Gesamtübersicht gibt. Besondere Sorgfalt wurde deshalb auf die Auswahl der Literaturangaben verwandt; sie sollen dem jeweils an Teilgebieten interessierten Anhaltspunkte für ein gründlicheres Studium geben. Für die wertvolle Hilfe bei der Sichtung der sehr umfangreichen Literatur sage ich an dieser Stelle Herrn H. Wiederhold Besonderen Dank. Auch der für das behandelte Gebiet zuständigen Industrie bin ich für Überlassung von Material und zahlreiche Hinweise zu Dank verpflichtet.

Schädlingsbekämpfung ist eine noch in ihren Anfängen steckende und in ihrer Bedeutung vielfach erst ungenügend erkannte Wissen-

schaft. Mögen die im folgenden zusammengestellten Kapitel zu ihrem Verständnis und Ausbau beitragen und das Wissen um sie und ihre Entwicklungsmöglichkeiten in weitere Kreise tragen.

Frankfurt a. M. Juli 1932.

Der Verfasser.

---

# I. Technologie der Blausäure und ihrer Derivate.

## Geschichtliches.

Die Kenntnis von der Blausäure und ihren Derivaten ist noch nicht alt. Die Alchemie hat ihr Vorhandensein nur geahnt und die wissenschaftliche Chemie erst gegen Ende des 18. Jahrhunderts ihre Eigenschaften und die durch sie gegebenen Möglichkeiten zu deuten begonnen. Zwar glauben wir heute noch, beim Blättern in alten Pergamenten und beim Studium von Papyrusrollen auf ihre Spuren zu stoßen; doch sieht dahin, ob zu Recht oder zu Unrecht. Es heißt, schon die Priester im alten Ägypten hatten sich eines Aufgusses von blausäurehaltigen Pflanzekernen, nämlich („Trank des Schweigens“), wenn sie vorwitzige Menschen, die sich auf verbotene Weise Einblick in die Geheimnisse des Laienkultes verschafft hatten, aus dem Wege räumen wollten<sup>1)</sup>. Auf einer Papyrusrolle im Louvre findet sich der Spruch: „Spieh nicht aus den Nüssen JAO bei Strafe des Pflauchs“<sup>2)</sup>. Ebenso war die giftige Wirkung von Mandeln auf Tiere schon im frühesten Altertum bekannt, wie die Schriften des Dioskorides und anderer beweisen. Schließlich wird auch manches aus la seiner genauen Zusammensetzung nicht überlieferte Giftherezept des Mittelalters, von dessen alchymischer Wirkung die Historie zu berichten weiß mit der Blausäure bzw. den sie enthaltenden Pflanzenarten in Verbindung gebracht. Erst aus späterer Zeit sind Fälle tatsächlich belegt, wie z. B. tödliche Verwundete mit Kirschlorbeerwasser (Aqua Laurocerasi), das als Abführmittel oder Rezept untergeschoben war, besetzt worden sind, wobei die giftige Wirkung solcher und ähnlicher Pflanzenextrakte als längst bekannt vorausgesetzt werden muß (P 611 1713)<sup>3)</sup>.

Jedenfalls darf wohl als erwiesen angesehen werden, daß schon in sehr früher Zeit die schädliche oder gar tödliche Wirkung gewisser Pflanzen bekannt war, ohne daß damals die giftigsten Giftmischer wissen konnten, daß viele dieser Pflanzen ein und dasselbe Giftmolekül, nämlich die Cyangruppe ( $-CN$ ), enthalten.

<sup>1)</sup> Englers Handb. d. chem. Technologie, Braunschweig 1914, VIII; H. Köhler, Ind. d. Cyanverbindungen, S. 1.

<sup>2)</sup> F. Hofer, Hist. de la Chim., Paris 1842, I, S. 226.

<sup>3)</sup> H. Kopp, Gesch. d. Chemie, Braunschweig 1847, IV, S. 377.

## Blausäurevorkommen in der Natur.

Die Blausäure ist durchaus nicht nur ein Erzeugnis der modernen Technik, wenn es dieser auch vorbehalten blieb, sie schließlich tausendenweise herzustellen und der Wirtschaft an wichtiger Stelle einzugliedern. Blausäure findet sich schon in der Natur, in zahlreichen Zellen des pflanzlichen und tierischen Körpers; allerdings in bestimmter Form gebunden, sodaß erst besondere chemische Vorgänge bzw. Fermentwirkungen sie freimachen und ihr Vorhandensein dann unter Umständen sehr plötzlich und deutlich erkennen lassen. Sie findet sich im Pflanzenreich fast ausschließlich in Form von Nitrilglukosiden<sup>1)</sup> gebunden, einer Gruppe ätherartiger Verbindungen der Zuckerarten, die beim Kochen mit verdünnten Säuren oder unter Einwirkung spezieller Fermente in größerer oder kleinerer Menge Spaltprodukte bilden, im wesentlichen Traubenzucker, Blausäure und — je nach Art des betreffenden Glukosides — eine restliche Aldehyd-Verbindung. Das bekannteste dieser Nitrilglukoside ist das aus bitteren Mandeln zu gewinnende Amygdalin<sup>2)</sup>, dessen Molekül einen komplizierten chemischen Aufbau zeigt<sup>3)</sup>; die Entzuckerung der Spaltprodukte läßt sich durch folgende vereinfachte Formel ausdrücken:



Die cynnogene Spaltung des Amygdalins erfolgt durch die Wirkung des Fermentes Emulsin.

Andere neben dem Mandelnitrilglukosid bekannte Blausäureglukoside sind Lauracetalin, Prunasin<sup>4)</sup>, Linamarin oder Phaseolunatin<sup>5)</sup>, Lotusin<sup>6)</sup>, Gynocardin<sup>7)</sup>, Vicinin<sup>8)</sup> usw. Schon aus der eigenartigen Nomenklatur wird ersicht-

<sup>1)</sup> Vgl. A. Beffter, Handb. d. experim. Pharmakologie, Berlin 1923, I, Beil. Band 8, 781.

<sup>2)</sup> P. Robiquet u. F. Boutron-Chalard, Liebigs Annalen 25 (1838), S. 175—190.

<sup>3)</sup> R. Kuhn, Die Biose des Amygdalins, Ber. Chem. Ges. 56 (1923), S. 857. — Vgl. auch C. Oppenheimer, Die Fermente, I, Leipzig 1925, S. 281 u. 604.

<sup>4)</sup> H. Hérissay, Compt. rend. 111 (1905), S. 959.

<sup>5)</sup> A. Jorissen, Centralbl. 1907, I, S. 1440.

<sup>6)</sup> W. R. Dunstan u. T. A. Henry, Centralbl. 1901, II, S. 593.

<sup>7)</sup> F. B. Power u. F. H. Lees, J. of Chem. Soc. 87 (1905), I, S. 352. — A. W. K. de Jong, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 30 (1912), S. 231.

<sup>8)</sup> G. Bertrand, Compt. rend. 143 (1906), S. 532.

lich, daß es sich dabei meist um typische Bestandteile bestimmter Pflanzen oder Pflanzenteile handelt, so der Mandel- oder Zwetschenkerne, der Kirschchlorbeerblätter, des Leinsamens, des Wickensamens, der Gynocardia, der Lotospflanzen u. a. Alle haben einen etwa dem Amygdalin entsprechenden Aufbau<sup>12)</sup>. Auch in den Lamellen von Pilzen befinden sich nicht selten Organe, welche Blausäure abspalten<sup>13)</sup>.

Heute kennt man bereits über 500 verschiedene Pflanzen, die Blausäure in mehr oder weniger wirksamer Form enthalten<sup>14)</sup>. In besonders großer Menge findet sie sich bei *Pangium edule*: nach M. Greshoff<sup>15)</sup> enthielt ein einziger Baum gegen 350 g HCN und zwei Sproßteile von 10,3 g Trockengewicht enthielten 113 mg HCN. Bekannt ist auch der hohe Blausäuregehalt der Rangoon-Bohnen (*Phaseolus lunatus*)<sup>16)</sup>, die das Glukosid Phaseolunatin enthalten und bis zu 30 mg und mehr Blausäure in 100 g aufweisen. Wildwachsende Formen enthalten sogar bis zu 300 mg HCN in 100 g. (Das Reichsgesundheitsamt hat die Frage der Genußfähigkeit von Rangoon-Bohnen eingehend geprüft und ist zu dem Schluß gekommen, als obere Grenze für deren Zulassung zum Verbrauch 30 mg pro 100 g zu empfehlen<sup>17)</sup>.) Und selbst im Tierreich hat man inzwischen in den Drüsen von Tausendfüßlern blausäureabspaltende Stoffe gefunden.

Es braucht also nicht wunder zu nehmen, daß seit langem zahlreiche Vergiftungserscheinungen bekannt sind, die gerade dem Genuß von bitteren Mandeln<sup>18)</sup>, Aprikosen-, Kirsch- und Apfelkernen, Kirschchlorbeerblättern u. a. folgen. So gehen Schweine nach dem Verfüttern von Zwetschenkernresten, Schafe nach dem Genuß frischer Pfirsichblätter ein. Ferner wird behauptet, daß 50—60 bittere Mandeln

<sup>12)</sup> Vgl. ausführl. van Eijn-Dierckx, *Die Glykoside*, Berlin 1931.

<sup>13)</sup> M. Miranda, *Compt. rend.* 191 (1932), S. 2324.

<sup>14)</sup> M. Greshoff, *Archiv d. Pharmazie* 241 (1906), S. 397/8. — Vgl. *Encyklopädi. Jahrb.* N. F. 7 (1909); E. Rüst, *Blausäurepflanzen*, S. 83 ff. — H. Emde u. Th. Hornemann, *Archiv d. Pharmazie* 269 (1931), S. 330.

<sup>15)</sup> M. Greshoff, *Ber. Chem. Ges.* 23 (1890), S. 3548. — Derr, *Bull. Sc. Pharmacol.* 13 (1906), S. 589 ff.

<sup>16)</sup> M. L. Guignard, *Compt. rend.* 112 (1906), S. 545—553. — W. Lange, *Arb. Kaiser. Gesundheitsamt Berlin* 25 (1907), S. 478—484 (mit Lit.). — H. Lübrüg, *Chem. Ztg.* 41 (1920), S. 166 u. 262. — F. Wirthle u. E. Rheinberger, *Z. f. Unters. Nahr.- u. Genußmittel* 39 (1920), S. 246. — Th. Sudendorf u. G. Gehrig, *Z. f. Unters. Nahr.- u. Genußmittel* 39 (1920), S. 350.

<sup>17)</sup> *Volkswohlfahrt.* I (1920), S. 137 u. 138.

<sup>18)</sup> Vgl. den Blausäuregehalt von Marzipan (K. B. Lehmann, *Chem.-Ztg.* 39 (1915), S. 573). L. hält 3—5 mg HCN pro 100 g handelsübliches Marzipan für unbedenklich.



einen erwachsenen Menschen\*) und 10 solcher ein Kind tödlich vergiften können<sup>15)</sup>. Gefährlich wegen ihres verhältnismäßig hohen Giftgehaltes können gewisse Extrakte sein, die in Gestalt von alkoholischen Getränken verbreitet sind, wie Zwetschenbranntwein, Kirschwasser, Slivowitz, Maraschino, Persiko usw., die z. T. 3–4 mg, gelegentlich bis zu 15 mg Blausäure<sup>16)</sup> in 100 ccm enthalten<sup>17)</sup>.

Angesichts des häufigen Vorkommens der Blausäure im Pflanzenreich ist es verständlich, wenn einige Forscher sie mit dem Assimilationsprozeß in Zusammenhang bringen und in ihr ein Zwischenprodukt für den Zellaufbau sehen, zumal Nitrile verschiedenster Konstitution außer bei den oben genannten Pflanzen auch in der Epidermis, ferner in dem Stielteil und in einzelnen Stellen des Markes und der Rinde zahlreicher Pflanzen, vor allem auch in den Laubblättern zu finden sind. Schon Treub<sup>18)</sup> glaubte den Nachweis erbracht zu haben, daß bei *Pangium edule* als erstes erkennbares Produkt der Stickstoffassimilation Blausäure auftritt, und daß hierfür bestimmte Oberhautelemente der Blätter und gewisse Spezialzellen in Rinde und Mark wirksam sind. Doch liegt für die Anerkennung derartiger Hypothesen nicht genügend stützendes Material vor. Insbesondere hat sich Stekelenburg<sup>19)</sup> gegen die Treub'sche Hypothese gewandt; nach ihm ist die Blausäure in ihrer glukosidgebundenen Form eher als Dissimilationsprodukt anzusehen.

## Die Anfänge der Cyanid-Herstellung.

Trotz des angedeuteten mannigfachen Vorkommens der Blausäure in der Natur gelang ihre chemische Entdeckung erst verhältnismäßig spät. Dabei handelte es sich nicht einmal um ihre Erkennung in einer der genannten Pflanzen; die Entwicklung setzte an einer ganz

\*) Buttere Mandeln enthalten etwa 1 mg HCN pro Stück.

<sup>15)</sup> Die meisten in diesem Zusammenhang in der Literatur angegebenen Zahlenwerte lassen nicht eindeutig erkennen, wieweit es sich um freie oder gebundene Blausäure (Benzaldehydcyanhydrin) handelt.

<sup>16)</sup> Starckenstein-Rost-Pohl, Toxikologie, Berlin 1929, S. 213. — L. Lewin, Gifte u. Vergiftungen, Berlin 1929, S. 500 (dort Lit.).

<sup>17)</sup> Vgl. K. Windisch, Arb. Kais. Gesundheitsamt 11 (1895), S. 285 ff. u. 14 (1896), S. 309 ff.

<sup>18)</sup> M. Treub, Ann. Jardin bot. d. Buitenzorg, XIII (1896), S. 1–39.

<sup>19)</sup> M. Treub, Ann. Jardin bot. d. Buitenzorg, 2. VIII (1910), S. 85–118. — N. J. Stekelenburg, Rec. d. trav. botaniques neerlandais 28 (1931), S. 297–399.



anderen Stelle ein, nämlich der Entdeckung des „Berlinerblau“ genannten Farbstoffes.

- 1704 Farbenfabrikant Diesbach und Alchimist Dippel entdecken in Berlin einen blauen Farbstoff, hergestellt aus Schmelze von Blut und Pottasche, behandelt mit Eisenvitriol<sup>22)</sup>.
- 1724 Veröffentlichung dieses Verfahrens durch Woodward (Philosophical Transactions).
- 1752 Maquer stellt Blutlaugensalz („phlogistisiertes Kal<sup>+</sup>“) aus Blutlauge her.
- 1782 Scheele (1742–1786) stellt im Zusammenhang mit seinen bekannten Arbeiten über Berlinerblau<sup>23)</sup> als erster wässrige Blausäure her. (Nach ihm bestehend aus „Ammoniak“, „Luftsaure“ und „Phlogiston“, später von Lavoisier, Berthollet und Itiner berichtigt als Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff = HCN).
- 1791 Clouet erhält Blausäure durch Überleiten von Ammoniak über glühende Holzkohle<sup>24)</sup>.
- 1809 Itiner (Beiträge zur Geschichte der Blausäure)<sup>25)</sup> stellt erstmals reine gasförmige Blausäure aus Cyanquecksilber und Salzsäure her und entdeckt ihre Giftigkeit.
- 1811 Gay-Lussac kondensiert die reine flüssige Blausäure<sup>26)</sup>.

Wegen seiner Herkunft vom Berlinerblau wurde das neue Produkt „Berlinerblausäure“ genannt, woraus sich später die Abkürzung „Blausäure“ ergab (Scheele gebraucht nur die Bezeichnung „färbende Materie im Berlinerblau“). Eben daher stammt die von Gay-Lussac eingeführte Bezeichnung „Cyan“ – (Cyanogene, von *zinnig* = blaue Farbe); die Blausäure selbst ist farblos.

- 1835 Dawes weist die Bildung von Cyanverbindungen in Hochöfen nach<sup>27)</sup>.
- 1839 Thompson stellt Cyankalium synthetisch her durch Überleiten von Luft über ein glühendes Gemisch von Koks, Pottasche und Eisenspänen<sup>28)</sup>.

<sup>22)</sup> H. Kopp, *Gesch. d. Chemie*, Braunschweig 1847, IV, S. 202/70. — J. R. Wagner, *Theorie u. Praxis d. Gewerbe* (Handb. d. Technol.), Leipzig 1858, I, S. 441.

<sup>23)</sup> C. W. Scheele, *Phys. u. Chem. Werke*, herausgeg. v. S. F. Hermbstädt, Berlin 1793, S. 321–348.

<sup>24)</sup> *Ann. chim. phys.* 11, 39. — *Ann. Ch. u. Ph.* 38, 61.

<sup>25)</sup> H. Kopp, *Gesch. d. Chemie*, Braunschweig 1847, IV, S. 376.

<sup>26)</sup> Gay-Lussac (1815), *Ann. chim. phys.* 25, S. 136–251.

<sup>27)</sup> V. Linhorst, *Glaser's Ann.* 1879, I, Sp. 53. — Vgl. A. Brenemann, *Ztschr. angew. Chemie* 3 (1890), S. 173.

<sup>28)</sup> L. Thompson, *Dinglers polytechn. Journ.* 73 (28) (1839), S. 281. — Vgl. auch Blutlaugensalz-Fabrikation, L. Poggendorf u. A. Boissière, *Compt. rend.* 26 (1848) I, S. 203.

- 1815 Bunsen und Playfair beobachten in englischen Hochöfen die Bildung von ca. 100 kg Cyanid innerhalb eines Tages<sup>22)</sup>. (Dieser Vorgang findet heute wieder erneutes Interesse<sup>23)</sup>).
- 1813 Jacquemyns<sup>21)</sup> entdeckt Blausäurebildung bei der Leuchtgasfabrikation und begründet die industrielle Ausnutzung des Cyanidgehaltes im Leuchtgas.
- 1876 Erlenmeyer<sup>22)</sup> empfiehlt die Herstellung von reinem Kalium-Natriumcyanid aus gelbem Hüttenessigsalz und metallischem Natrium:
- $$K_2FeCy_6 + 2Na = 4KCN + 2NaCN + Fe.$$
- 1894 werden bereits 750 Tonnen Cyanid nach diesem Verfahren hergestellt<sup>23)</sup>.

### Die Entwicklung des Cyanid-Bedarfs.

- 1836 De la Rive<sup>24)</sup> erwähnt die Bildung zusammenhängender und ablösbarer Kupferschichten auf der Kathode eines Daniell-Elementes.
- 1848 Jacobi<sup>25)</sup> entwickelt in Dorpat und Petersburg das erste Verfahren der Galvanoplastik.
- 1840 Wright<sup>26)</sup> wendet die Schreiesche Beobachtung, daß Gold und Silber in Cyanalkalilauge löslich sind, auf die Galvanotechnik zur Herstellung von Edelmetallplastiken an.
- 1867 Ray läßt sich in USA. ein Verfahren patentieren, Gold und Silber aus Erzen mittels Cyanidlösungen herauszulösen; bereits früher hat schon Elsner<sup>27)</sup> über den Lösungsvorgang berichtet.
- 1887 MacArthur und die Brüder Forrest entwickeln danach das noch heute benannte Verfahren der Goldextraktion<sup>28)</sup>, das 1893 und 1896 zuerst in Neuseeland und Transvaal, später in Nordamerika und Mexiko Eingang findet.

<sup>22)</sup> R. Bunsen u. L. Playfair, Journ. prakt. Chemie 42 (1847), S. 392 ff.

<sup>23)</sup> Fr. Lanza, Stahl und Eisen 37 (1917), S. 261. — W. Haufen, H. v. Schwarze, Stahl und Eisen 48 (1928), L. 261. — W. McDonachie, Chem. Age 22 (1930), Monthly Metall. Section 21/22. — Dörs, Blast Furnace Steel Plant 18 (1930), S. 1449 u. 1454. — D. R. P. 571 233 (Vogelsang, 1933).

<sup>21)</sup> M. C. Jacquemyns, Ann. d. Chimie, III (1843), 7, S. 295.

<sup>22)</sup> E. Erlenmeyer, Ber. Chem. Ges. 9 (1876), II, S. 1840.

<sup>23)</sup> F. Roessler, Ber. Internat. Congr. f. angew. Chem. 1903, Berlin (1904).

<sup>24)</sup> A. de la Rive, London u. Ed. Philosophical Magazine, III, 9 (1836), S. 235.

<sup>25)</sup> W. Pfauhauser, Galvanotechnik, Berlin 1928, S. 683.

<sup>26)</sup> E. P. 1887.

<sup>27)</sup> L. Elsner, J. f. prakt. Chemie 35 (1844), S. 20.

<sup>28)</sup> Vgl. A. Brand, Chem. Industrie 18 (1934), S. 89. — M. v. Uslar u. G. Erlwein, Cyanidprozesse zur Goldgewinnung (Monograph. angew. Elektrochemie VII), Halle 1903. — J. Gray u. J. A. McLachlan, J. Chem., Metall. u. Min. Soc. South Africa 33 (1933), S. 375—395.

[illegible]

Während bis 1886 die Cyanoplastik der einzige Großverbraucher von Cyaniden war, und danach die Goldextrahierung in steigendem Maße für den Cyanidbedarf der Welt maßgebend wurde, ist im Laufe der letzten Jahre auch die Schädlingsbekämpfung infolge von Bedenken geworden. Schon seit 1881 wurden für die Schildlausbekämpfung in der Oberrheinischen Kalifornien wachsende Mengen Alkaliessigs verwendet, und hat der Verbrauch an Cyanursäuren bzw. an flüssiger Blausäure in Kalifornien für die Zwecke der Laubschädlingbekämpfung recht erheblichen Umfang angenommen. Neben der Haumbegasung der Obstbäume ist zuletzt zwei Jahrzehnten auch eine Mückenbekämpfung in Südafrika und Australien Verbreitung gefunden. Der Welt-Verbrauch an Cyanid für diesen Zweig der Schädlingsbekämpfung auf mehrere tausend Tonnen, als vorhin nur eine Tonne zu schätzen. Daran werden schon in großen Zügen Umfang und Bedeutung der flüssigen Blausäure für die Schädlingsbekämpfung erkennen.

Man macht immer mehr Gebrauch von diesen Leuchte als Einführungs- von Cyanid-Mischung (besonders in der Industrie) für die Zwecke der Stahlhärten (2). Besonders die Automobilindustrie in dieser Linie die amerikanische macht starker Gebrauch von diesem heute wirksamsten und zuverlässigsten Härtemittel.

### Die modernen Methoden der Cyanid-Produktion.

[illegible]

<sup>10)</sup> C. W. Woodward, *Schools in England, 1870-1914* (London, 1915), § 9.

19) J. M. R. Thompson, Chem. Zvest., 1964, 18, 1.

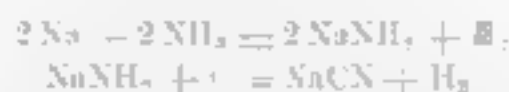
4) G. R. Brophey, *Sov. Izvestiya Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.* (1920-21), 8, 338 = *CHUS, 7*. The author also has reported *ANN.* (1924), 8, 535. 5) R. Rappaport-Stodola, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris*, 1927.

Hatlb. chem. Technologie Braunschweig 02 314 12 20 100 115  
Cyanoverbindungen 8 97--101

U. [1984] *J. Pol. Sci. Ser. A*, **113**, 639-650.

Dessauer Werke für Zucker- und Chemische Industrie A. G., Dessau, Kalkstickstoff-Aktiengesellschaft (Kolin, CSR.)

Das Ostwaller-Verfahren<sup>88)</sup> läßt aus Natrium, Ammoniak und Kohlenstoff synthetisch Natrium-Cyanid gewinnen:



(Dieses Verfahren wurde insbesondere von der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt (vormals Dessauer Bank für A. M.) zu großer Leistung entwickelt<sup>89)</sup>.)

Die zur Verwertung von Patenten auf Luftstickstoffbindung von A. Frank und N. Caro<sup>90)</sup> unter Mitwirkung der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt (J. Pflüger und H. Freund<sup>91)</sup> und der Siemens & Halske A.G. im Erlweit<sup>92)</sup> gegründete Cyanid-Gesellschaft<sup>93)</sup> führte zur Entwicklung des Calhuncyanamid-Verfahrens<sup>94)</sup> und schließlich zu dem bekannten Ausbau der Kalkstickstoffherstellung. In den Vereinigten Staaten entstand in den Niagara-Fällen ein großes Kalkstickstoffwerk der American Cyanamid Company<sup>95)</sup>. Hier wurde nach dem Verfahren der Cyanid-Gesellschaft aus Schmelzen von Kalkstickstoff mit Kochsalz ein niedrigprozentiges Cyanid herzustellen (durch Eindampfen und Waschen des Schmelzenabfalls ein marktfähiges Produkt erhalten) wurde. Der eigentliche chemische Vorgang ist zwar weitgehend untersucht<sup>96)</sup>, doch ist seine Vorgangsart noch nicht festgestellt. Die Formel



zeigt, wie aus Kalkstickstoff durch Schmelzen mit Kochsalz sich Cyanid bildet. Das Endprodukt enthält 11–12% NaCN, es ist nicht ohne weiteres kennbar, ob das Cyanid aus Natrium oder Calciumsalz vorliegt, wenn auch die Erhaltung der Leistung 100 Gramm pro Liter (etwa wahrscheinlich) macht) und gut als Ersatz für ein Verunreinigtcyanid in der Eisengerie für die Stahlhärtung sowie bei der Herstellung von Ferrocyaniden gut eingeführt. Ein nach dem Lohes-Verfahren hergestelltes Cyanidenmischgemisch (40–50%  $\text{Ca(CN)}_2$ ) spielt unter dem Namen Cyanogal eine Rolle in der Schädlings-

<sup>88)</sup> D. R. P. 90999, 111, 12219 (1894), 5, 11, 21, 72 (1901).

<sup>89)</sup> F. Moller: Ind. d. Anhydride u. Cyanide, Leipzig 1915, S. 177 ff. (D. R. P. 136241, 148045, 148046) — Chem. Industrie 27 (1901), S. 23.

<sup>90)</sup> D. R. P. 88363, 108971, 110857, 111087.

<sup>91)</sup> Z. angew. angew. Chemie 16 (1903), S. 120 u. 133. — A. Frank u. N. Caro, Chem. Industrie 28 (1905), S. 145.

<sup>92)</sup> K. W. Schürsch, Salpeter u. Soda, Leipzig 1908, S. 255 ff. (ausführ. Lit. S. 272–293). — Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge (Grossmann), Stuttgart 1911, F. J. J. Kalkstickstoff, S. 15.

<sup>93)</sup> J. Soc. Chem. Ind. (London) 1920, S. 324 R.

<sup>94)</sup> W. S. Chaney, Chem. Metallurg. Engin. 22 (1920), I, S. 265.

<sup>95)</sup> Ders., U. S. P. 1, 358, 217.

<sup>96)</sup> Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge (Grossmann), Stuttgart 1931, H. H. Frank, Chemie d. Kalkstickstoff, S. 150 ff.

bekämpfung. Wegen seines geringen Gehaltes an Stickstoff und wegen seiner Verunreinigungen (Kalk, Carbid, Kochsalz, Kalkstickstoff, Kohlenstoff) ist das Aerobranncyanid für viele Zwecke nicht geeignet, insbesondere wird es kaum der Galvanotechnik dienen können.

Geringeren Produktionsumfang als einige Prozesse haben zwei Gruppen synthetischer Verfahren, die noch erwähnt werden müssen. Es handelt sich einmal um Verfahren von Bucher<sup>52)</sup> und von Thoracell<sup>53)</sup> welche aus Alkalien, Kohle und Luftstickstoff mit Eisenzusatz Cyanid gewinnen lassen, eine Möglichkeit die schon sehr früh untersucht wurde<sup>54)</sup>. Weiter führen wir die hauptsächlich von der I.G. Farbenindustrie entwickelte katalytische Formaldehydsynthese aus Ammoniak, Kohlensäure (Formaldehyddämpfen<sup>55)</sup> bzw. Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff<sup>56)</sup>. Schließlich seien noch die Vorschläge angeführt die sich mit der Oxydation von Rhodaniden mittels Sauerstoff, Salpetersäure oder zu Cyanwasserstoff befassen<sup>57)</sup>.

Daneben verdient die Möglichkeit, Cyannatrium synthetisch aus Soda, Kohlenoxyd und Ammoniak zu gewinnen eine Erwähnung<sup>58)</sup>. Auch der elektrische Lichtbogen wird zur Erfassung des Luftstickstoffs für die Cyanbildung herangezogen<sup>59)</sup>. Ausgangspunkt der Fabrikation bildet mit Stickstoff und Wasserstoff verdünnte Kohlenwasserstoffe die nach der Gleichung



bei der im Lichtbogen herrschende Temperatur von ca. 500° Blausäure bilden. Mit solchen Lichtbogenverfahren arbeiten z. B. Aco (Polen) und die CIBA in Muntley (Schweiz)<sup>60)</sup>. Auch Schmelze- und Elektrolytischer Basis sind erfolgreich versucht worden<sup>61)</sup>.

## II. Giftigkeit der Blausäure und ihrer Derivate.

Je nach dem Verwendungszweck kommt Blausäure entweder in reiner Form oder als „Cyanid“, d. h. in Form eines Blausäure-Salzes,

<sup>52)</sup> J. E. Bucher, *J. Ind. Engin. Chemistry* 9 (1917), S. 254—54.

<sup>53)</sup> Th. Thoracell, *Ztschr. angew. Chem.* 33, 1 (1920), S. 219, 215 u. 216.

<sup>54)</sup> D. R. P. 12351 (1890); V. Alder, *Ber. Chem. Ges.* 14 (1881), S. 1126.

<sup>55)</sup> E. Tauber, *Ber. Chem. Ges.* 32 (1899), S. 3150.

<sup>56)</sup> D. R. P. 460613 (1924). — Vgl. auch H. Kuster, Dissertation, Braunschweig 1930 (Literatur S. 1—8).

<sup>57)</sup> D. R. P. 191653 (1930).

<sup>58)</sup> D. R. P. 17896 (1895), — D. R. P. 430418 (1924), 411104 (1923), 488271 (1924). — W. Glind, *Chem. Ztg.* 57 (1933), S. 51 („Ber. d. Ges. f. Kollentechnik.“).

<sup>59)</sup> D. R. P. 449732 (1922), 460134 (1925). — F. A. Henglein, *Chem. Ztg.* 54 (1930), S. 50. — K. Müller, *Diss. K.* 1932.

<sup>60)</sup> H. Hoyermann, *Chem. Ztg.* 26 (1902), S. 70.

<sup>61)</sup> H. Wasse, *Luftstickstoffindustrie* 2, Leipzig 1932, S. 139, 147 u. 346.

<sup>62)</sup> D. R. P. 158756 (Zusatz z. D. R. P. 177563).

den Handel. Am gebräuchlichsten sind die Alkalicyanide, also vor allem die Kalium- und Natriumsalze des Cyanwasserstoffs für gewisse Zwecke werden auch die Erdalkalicyanide, insbesondere Calciumcyanide (Schnellungsbekämpfung), und Quecksilbercyanide (Seitzbeize) angewandt. Wenig verwandt mit diesen Gruppen sind die Ferro- und Ferricyanide, die wiederum als Kalium- oder Natriumsalze (Gelbkali, Gelbnaatron, Rotkali), mannigfache Verwendung finden. Alle diese Produkte enthalten die Blausäure bzw. die Cyangruppe mehr oder weniger fest gebunden. Aus den meisten Salzen bzw. Ionen-Lösungen läßt sich die Blausäure durch Säuren freimachen und entweicht dann auch aus den Lösungen der Reaktionsgemische in Gasform. Hierfür bedarf der niedrige Siedepunkt (25,6°)\*) bedingt einen schon bei Zimmertemperatur hohen Dampfdruck. Sie konnte daher mit gewisser Berechtigung auch unter die Gase eingereiht werden, doch wird steigendermaßen Flüssigkeit betrachtet (eine Definition dieser Begriffe von Bedeutung werden kann). Schon schwache Säurekonzentrationen machen Blausäure aus Cyaniden frei, weshalb z. B. der Salzsäuregehalt des Magensaftes aus zugegenen Cyanidsalzmengen Cyanwasserstoff freisetzt und so Vergiftung herbeiführt, sogar durch die Kohlensäure der Luft werden Cyanide zu Karbonat und Cyanwasserstoff zersetzt; deshalb sind überall dort besondere Vorsichtsmaßnahmen erforderlich wo mit Cyaniden gearbeitet wird, in der Gießerei-Technik, bei der Goldzerlegung etc., bei Ansammlung der Gase etc. z. B. auch bei der Stahlherstellung usw.

Scheele, der nach Lavoisier die Herstellung von Blausäure allerdings nur in wässriger Lösung, gelungen war, hatte noch keine Ahnung von der Gefährlichkeit dieses Chemikals; er schreibt: „Diese Materie hat einen sonderbaren, nicht unangenehmen Geruch, einen Geschmack, der etwas eisig Süßes enthält und etwas Erhitzendes im Munde, und ist zugleich zum Husten reizend“<sup>\*)</sup>. Im Laufe der seitdem verfloßenen 150 Jahre ist die Kenntnis von der Giftwirkung der Blausäure gründlicher geworden, allerdings oft auch gründlich bis zur Überschätzung, so kam schon im Jahre 1813 ein Berliner Apotheker mit dem Vorschlag heraus, beim Kampf gegen die Berlin

\*1) Andere Siedepunktangaben sind vorhanden und beruhen wahrscheinlich auf Verwendung nicht ganz reiner Blausäure (nach eigenen Untersuchungen).

\*) C. W. Scheele: *Physik. Chem. Werke*, herausgeg. v. S. F. Hermbstadt, Berlin 1793, S. 347.



bedrohenden Franzosen mit Blausäure getränkte Lappen an den Bajonetten zu befestigen, um durch dieses Kampfmittel dem Gegner überlegen zu werden<sup>41)</sup>. Dieselbe Unkenntnis der Grenzen, die der Giftigkeit der Blausäure durch ihre rasche Flüchtigkeit gezogen sind, veranlaßte noch während des Weltkrieges die Franzosen, insgesamt 2000 t flüssige Blausäure als Granatenfüllung zu verschießen, die aber keinerlei wesentlichen Schaden anrichten konnten. Die dabei in dem Kampfgebiete erzeugten Gaskonzentrationen konnten auch innerhalb kurzer Einatemungszeit nicht zur Vergiftung genügen und verflüchtigten sich überdies sehr rasch<sup>42)</sup>. Diese nicht weiter verwunderliche Wirkungslosigkeit darf nun nicht darüber hinwegtäuschen, daß die Blausäure ein gefährliches Giftgas, wenn auch kein Kampfgas ist.

Die Giftwirkung der Blausäure bei Mensch und Tier und in gewissem Sinne auch bei den Pflanzen beruht darauf, daß die "innere Atmung der Gewebe", d. h. die Sauerstoffversorgung der Zellen durch Spüren von Blausäure gehemmt oder ganz unterbunden wird. Die tierischen Zellen, insbesondere die Blutkörperchen, enthalten ein eisenhaltiges Ferment (Cytochrom), das als Katalysator für die Atmungsvorgänge zu betrachten ist, d. h. für die Aufnahme von Sauerstoff durch das Blut zum Weitertransport an die Sauerstoff verbrauchenden Zellen, in denen wiederum dasselbe Atmungsferment den Gaswechsel regelt. Vom Körper irgendwie aufgenommene Blausäuremengen verbinden sich nun mit dem eisenhaltigen Fermentes und machen es damit für seine Aufgabe unfähig. Das Blut kann sich weiterhin zwar noch mit Sauerstoff beladen, aber die Reduktion des oxidierten Fermenteisens wird durch die Blausäure gehemmt, damit also der Gaswechsel innerhalb der Zellen und somit die Atmung des ganzen vergifteten Organismus zum Stillstand gebracht.

Diese Hemmung der Zellatmung im tierischen Organismus durch HCN, die bereits vor 40 Jahren von Claude Bernard entdeckt worden war, ist in den letzten Jahren besonders eingehend von O. Warburg studiert worden<sup>43)</sup>; Warburg hat auch die analoge Erscheinung im Pflanzenreich, die Hemmung der Kohlensäureassimilation in Pflanzenzellen durch Blausäure, untersucht. Auch hier sind die Vergiftungserscheinungen ganz ähnlich wie oben dar-

<sup>41)</sup> L. Müller, Die chem. Waffe, Berlin 1917, S. 63.

<sup>42)</sup> Vgl. z. B. Haber, Zur Geschichte des Giftkrieges, 19. u. 20. Vorträge, Berlin 1924, S. 81, Anm. 3.

<sup>43)</sup> O. Warburg, Ziechr. angew. Chem., 15, 1912, S. 1—6. — Ders. Ber. chem. Ges., 56 (1923), I, S. 1001—1011.

gelegt vermutlich auf die Festlegung eines den Assimilationsprozeß katalytisch beeinflussenden Fermentes (Acceptor) zurückzuführen. Dabei konnte bewiesen werden, daß schon sehr geringe HCN-Konzentrationen ( $\frac{1}{20000}$  Mol.) die  $\text{CO}_2$ -Assimilation bei Pflanzen dann stark hemmen, wenn die Assimilationstätigkeit die Atmungstätigkeit überwiegt. Andererseits sind erhebliche Blausäure-Konzentrationen ohne Einfluß, solange die Assimilationsintensität unter der der Atmung liegt<sup>66)</sup>. In der Regel assimilieren und atmen die Pflanzen ebenso am Tage wie in der Nacht, d. h. sie entwickeln ständig  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$ ; jedoch ist das Verhältnis der entwickelten Mengen  $\frac{\text{CO}_2}{\text{O}_2}$  bei Tage kleiner als 1, bei Nacht größer als 1; die Atmung der Pflanze tritt also tagsüber hinter der Assimilation zurück, und überwiegt nachts. Mit der obigen Feststellung findet auch die bekannte Beobachtung eine Begründung, daß Pflanzen allgemein am Tage sehr blausäureempfindlich sind, bei Nacht aber verhältnismäßig hohe HCN-Konzentrationen vertragen können<sup>67)</sup>.

Es ist eine nicht zu unterschätzende Eigenart der Blausäurevergiftungen, daß sie „reversibel“ sind. Die vom Körper aufgenommene Blausäure wird in ihm unter Bildung ungiftiger Produkte rasch zerstört, sie ist dem tierischen Organismus „körperfremd“, im Gegensatz zum pflanzlichen, wo man sie gelegentlich als Stoffwechselprodukt anzusprechen geneigt ist<sup>68)</sup>. Im Tierkörper werden in der Regel die Nitrile, von der Blausäure angefangen bis zu den höherwertigen Stufen, mit Hilfe des von Eiweißverbindungen gelieferten Schwefels in Rhodanverbindungen ( $-\text{CNS}$ ) umgesetzt und als solche ausgeschieden<sup>69)</sup>. Als Gegenmittel gegen Blausäurevergiftungen werden daher neben allgemeinen Anregungsmitteln in erster Linie schwefelhaltige Präparate empfohlen: Thiosulfat, ferner Sulfur colloidale oder Oxanthin mit kolloidalem Schwefel zusammen<sup>70)</sup>.

Der oben beschriebene „Stillstand der inneren Atmung“ kann demnach wieder beseitigt werden, wenn mittels natürlicher oder künst-

<sup>66)</sup> H. Umden u. Th. Hornemann, Archiv d. Pharmazie 269 (1931), S. 447.

<sup>67)</sup> Vgl. die späteren Ausführungen über Baum- und Gewächshausbegasung.

<sup>68)</sup> N. J. Stekelenburg, Rec. trav. botaniques néerlandais 28 (1931), S. 386 ff.

<sup>69)</sup> S. Lang, Arch. experim. Pathologie u. Pharmakologie 34 (1894), S. 217 ff.

<sup>70)</sup> A. W. Forst, Arch. experim. Pathologie u. Pharmakologie 128 (1928), S. 1—66.

licher Atmung, also durch Aufrechterhaltung bzw. Wiederanregung eines intensiven Blutkreislaufes die Blausäure von den vergifteten Zellen fortgeführt und möglichst rasch im Körper verteilt wird; sie kommt dabei mit den Schwefel abspaltenden Stoffen in Berührung und wird, meist unter Bildung von Rhodanid, „entgiftet“. Gelingt die Entgiftung der Blausäure, ohne Atemlähmung und Herzstillstand eintreten, so wird die Vergiftung überwunden, ohne Nachwirkungen zu hinterlassen.

Daraus ergibt sich, daß die Giftwirkung der Blausäure in erster Linie von ihrer Konzentration d. h. von der auf einmal angreifenden Menge abhängig ist und nicht so sehr von ihrer absoluten Menge, also von der innerhalb eines gewissen Zeitraumes aufgenommenen Quantität, denn wesentlich für den Ausgang der Vergiftung ist in erster Linie das Verhältnis zwischen der pro Zeiteinheit zugeführten Giftmenge und der Menge, die der Körper in der gleichen Zeit entgiften kann.

Es entspricht auch dem Mechanismus der völlig reversiblen Blausäurevergiftung, daß ein unbestrittener Nachweis chronischer Vergiftung<sup>29)</sup> bisher nicht erbracht worden ist. Dem steht nicht entgegen, daß eine HCN-Vergiftung sekundär bis dahin latente Krankheiten offenkundig macht und insbesondere schwache Organe noch anfälliger werden läßt<sup>30)</sup>. In den wenigen Fällen, die für Bezeichnung „chronische Vergiftung“ rechtfertigen könnten handelt es sich daher vermutlich um Nachwirkungen anderer Ursache als der reinen Blausäure-Wirkung. In diesem Zusammenhange sei kurz auf die schlagwortartige Unterscheidung der verschiedenen Körpergifte in Phosgen-Typus und Blausäure-Typus hingewiesen. In die erste Gruppe gehören alle Gifte mit kumulativer Wirkung, in die zweite die Gifte mit „reversibler“ bzw. resorptiver Wirkung.

<sup>29)</sup> C. J. Reed, Journ. labor. & Clin. Medicine 3 (1920), S. 542—544.

H. Fühner, Deutsche medizinische Wochenschr. 45 (1919), II, S. 847—850.

— Handb. d. spez. patholog. Anatomie u. Histologie, Berlin 1920, Bd. X.

E. Petri, „Vergiftungen“, S. 208 ff. — Auch K. A. Hofmann, Lehrb. d. anorg. Chemie 6, Braunschweig 1928, S. 313.

<sup>30)</sup> Die Lunge macht hiervon in vielen Fällen eine Ausnahme. Es ist mehrfach berichtet worden, daß Leute, die lungenkrank oder asthmaleidend waren oder unter chronischen Katarrhen litten, sich besonders gern zu Bergungs- und Lüftungsarbeiten meldeten, weil geringere HCN-Konzentrationen und die Luft ihnen vorübergehend Erleichterung und Besserung brachten. Es ist auch bekannt, daß das Durchgasungspersonal selten an Erkältungen, Grippe usw. zu leiden hat, obwohl gerade derartige Leute oft jedem Witterungswechsel ausgesetzt sind.

Eine eigenartige Gruppe von Vergiftungserscheinungen verdient noch besondere Beachtung. In der Regel wird die Blausäure als Gas eingeatmet und gelangt durch die Lunge in den Blutkreislauf und in die Körperzellen. Nicht selten erfolgt auch die Vergiftung im Magen, dessen Säure aus freiwillig oder unfreiwillig aufgenommenen Cyaniden die Blausäure freisetzt, die nun rasch mit dem Nahrungssaft in den Körper dringt. Weniger beachtet wird die dritte Möglichkeit der Hautatmung. Der Gasaustausch zwischen Körper und atmosphärischer Luft durch die Haut beträgt beim Menschen etwa 1% des Lungengaswechsels<sup>22)</sup>. Blausäure hat aber einen wesentlich höheren Absorptions-Koeffizienten für wasser- und fettähnliche Substanzen als Sauerstoff, was ihre perkutane Resorption in entsprechender Weise beeinflusst<sup>23)</sup>. Auch die Lipoidlöslichkeit der Blausäure ist in Betracht zu ziehen. Je nach dem Zustand einer dem Gift ausgesetzten Hautfläche, ihrer Textur oder Feuchtigkeit, warmen oder kalten Beschaffenheit, treten mehr oder weniger erhebliche HCN-Mengen durch sie in den Körper ein.

Nach Flury geht eine Maus schon nach 20 Minuten zugrunde, wenn sie nur mit dem Körper in eine Gaskonzentration von 18 g HCN/liter gebraucht wird und die Atmungsorgane dabei von Gas geschützt bleiben<sup>24)</sup>. Die Blausäureaufnahme erfolgt besonders rasch, wenn die Haut wund oder infolge sonstiger Erkrankung abnorm anfeuchtbar oder feucht ist. So wird beispielsweise bei Menschen in sehr erheblichen Mengen durch die feuchte Haut aufgenommen.

Besondere Beachtung ist bei Hautatmung bei der Schädlingsbekämpfung oder bei Rettungsarbeiten zu schenken, wo Menschen unter dem Schutz von Gasmasken für eine gewisse Zeit im Gas aufhalten müssen und dabei auch durch die Haut das Gift aufnehmen. Spuren des Gases können an den Kleidern haften bleiben und sogar noch nachträglich in die Haut dringen. Zu langer Aufenthalt in hoher Blausäurekonzentration kann daher auch trotz Gasmaskenschutzes gefährlich werden. Auch das Hantieren in blausäurehaltigen Gefäßen, z. B. mit nacktem Arme bei Reinigungsarbeiten in Blausäureapparaturen, kann zu Vergiftungserscheinungen führen, die allerdings noch nie gefährlichen Charakter hatten. Hautvergiftungen mit

<sup>22)</sup> Die Hautoberfläche eines Erwachsenen beträgt rund 2 qm, die Gesamtoberfläche der Lungengefäße 80 qm.

<sup>23)</sup> K. W. Horst, „Ztschr. Gasschutz und Luftschutz“ 2 (1932), S. 236–39.

<sup>24)</sup> F. Flury, „Verh. d. Dtsch. Ges. f. angew. Entomologie 1918“ (Berlin 1919), S. 18.

Blausäure ziehen je nach ihrem Grade folgende Erscheinungen nach sich: Hitzegefühl am ganzen Körper, beschleunigten Puls und Blutandrang nach dem Kopf bei gleichzeitiger Rötung der Augen; ferner Schweißausbruch und Schüttelfrost, gelegentlich Durchfall; nach Stunden oft noch Kopfschmerzen, Übelkeit, Schwächegefühl und große Müdigkeit.

Die Vergiftungserscheinungen bei akuter Vergiftung durch Einatmen sind nach Flury-Zernik<sup>73)</sup> in vier Stadien zu unterteilen:

a) Initialstadium: Zunehmender örtlicher Reiz an den Schleimhäuten von Augen, Rachen und oberen Atemwegen, Brennen auf der Zunge, eigenartig metallisch-kratzender Geschmack im Mund und Rachen. Die ausgeatmete Luft riecht nach Blausäure; Druckgefühl in der Stirngegend; Beklemmung, Schwindel, Schwanken, reißender Kopfschmerz, Übelkeit, Erbrechen, Stuhldrang; Atmung erst beschleunigt, dann verlangsamt; Blutandrang nach dem Kopf, Herzklopfen.

b) Asthmatisches Stadium: Unter allmählich zunehmender Schwäche oft plötzlich Verlangsamung der Atmung bei verhältnismäßig guter erhaltener Herzthätigkeit, stärkere Atemnot, aber noch keine Krämpfe und kein Bewußtseinsstörungen.

c) Konvulsives Stadium: Angstgefühl und Verwirrtheit; das Bewußtsein schwindet — treten tonisch-klonische und tetanische Krämpfe auf.

d) Anphyktisches Stadium: Die Pupillen sind erweitert; die Atmung wird immer flacher und steht schließlich still. Der Tod erfolgt rasch.

Über die absoluten HCN-Mengen, die von Mensch oder Tieren noch vertragen werden und über die zu einer Vergiftung erforderlichen Mindestquantitäten und Gaskonzentrationen finden sich in der einschlägigen Literatur nicht sehr viel Originalangaben. Nachfolgend seien die wichtigsten Daten zusammengestellt und durch neuere Beobachtungen ergänzt; dabei ist besonderer Wert auf einheitliche Maßangaben, insbesondere der Konzentration als g HCN pro cbm (bzw. mg HCN pro Liter), gelegt worden. Konzentrationswirkungen ohne Angabe der Einwirkungszeit sind unberücksichtigt geblieben; auf Temperaturangaben konnte verzichtet werden.

Über die Blausäureempfindlichkeit des Menschen liegen folgende Beobachtungen vor: Nach Koolach können (in galvanotechnischen Betrieben) 10 mg HCN pro Kubikmeter dauernd ohne jede Schädigung, nach Flury und Heubner 40—50 mg HCN pro Kubikmeter ohne ernstere schädliche Nachwirkungen vertragen werden<sup>74)</sup>; letztere Menge kann vorübergehend Kopf-

<sup>73)</sup> F. Flury u. F. Zernik, *Schädliche Gase*, Berlin 1931, S. 104.

<sup>74)</sup> F. Flury u. W. Heubner, *Biochem. Ztschr.* 95 (1919), S. 249—250.

-enmerzen, Übelkeit, Herzklopfen und Erbrechen erzeugen<sup>72)</sup>. Eine innerhalb 12 Stunden in gleichmäßiger Unterbrechung 7,2 mmol Menge von 2 g HCN (dem Meisen in Form von gelbem 1:12:1029- Salz zugeführt) wird gerade noch ohne dauernde Schädigung aufgenommen<sup>73)</sup>. Solchen noch ungefährlichen Konzentrationen setzt sich der Mensch gewisser Gewöhnung entgegen, die die Wirkung abschwächt. 70 mg HCN pro Kubikmeter liegen schon an der Grenze des Gefährlichen und höhere Konzentrationen, über 100 mg und mehr können den Tod bewirken. Bei Tieren bei niedrigeren solchen Konzentrationen oft erst nach ein oder mehreren Stunden ein Letzt, jedoch bei hohen Konzentrationen über 1 g/lb. sofort erfolgen. Rettung ist nur möglich, wenn es gelingt, die Atmung zu verhindern, bis die toxische letale, diejenige Menge also, die dem Körper zugeführt werden muß, um den Tod herbeizuführen beträgt, abgekehrt zu sein<sup>74)</sup> für den Menschen etwa 1 mg HCN pro Kilogramm Körpergewicht, für einen Erwachsenen also etwa 70 mg HCN; ebenso natürlich in bezug auf die Aufnahme der Gesamtmenge gedacht. Letztendlich ist zu beachten, daß 10—12 mg HCN in Wasser, auf einem Liter gerechnet, sich auflöst und nimmt 20 mg als oberste Grenze des Giftgehalts an<sup>75)</sup>.

Die toxisch wirkende Menge an HCN, die in der Dosis angegeben um die Miermengen von 0,1 N-Menge ist zwar wesentlich größer, da aber nur die dosis letalis angegeben wird, die sich auf 100 mg HCN pro Liter im Körper freigesetzt, so läßt sich feststellen, was eine Menge von 100 mg HCN liegen dürfte<sup>76)</sup>.

Bei der üblichen Begastungskonzentration schwankend zwischen 1/100 und 10 g HCN/l. je nachdem es sich zum am Warmblüter oder Insektenbekämpfung handelt) wird die zu veratmende Menge unter Umständen mit nur wenigen tiefen Atemzügen aufgenommen. Eine Veratmung in Blausäure erfolgt, außer in dem oben erwähnten Ausmaß, nicht bei vollkommener Einatmung schädlicher Mengen kann bei empfindlichen Menschen aber doch eine noch steigern. Ganz vereinzelt sind Fälle von HCN-Verkrampfungen beobachtet worden, aber eine abnormale Empfindlichkeit gegenüber steigenden Blausäuremengen, die zu erheblichen Vergiftungserscheinungen führt. Die HCN-empfindlichkeit wird ferner durch Alkoholen erhöht und durch Eisen<sup>77)</sup>.

Die dosis nimmt 14 mg/kg für die größeren Warmblüter ganz allgemein als 10—15 mg pro Kilogramm Körpergewicht angenommen werden. Affen, Katzen und Hunde werden durch Konzentrationen von 200 bis 400 mg/cm innerhalb weniger Minuten getötet.

<sup>72)</sup> K. A. Hofmann, Lehrb. d. Anorg. Chemie, 8. Braunschweig 1928, S. 311.

<sup>73)</sup> R. Kober, Lehrb. der Intoxikationen, 2. Stuttgart 1906, II, S. 345.

<sup>74)</sup> K. B. Lehmann, Chem.-Ztg. 39 (1915) S. 174.

<sup>75)</sup> Nach dem Deutschen Arzneibuch beträgt für offizielle Blausäure das Maximum der eintägigen Gabe 2 mg und der Tagesgabe 6 mg HCN (D. A. B. 6 (1926) S. 6768).

<sup>76)</sup> Vgl. Starkenstein-Reich-Pohl, Toxikologie, Berlin 1929, S. 243.



Kleinere Warmblüter vertragen nur zwei- bis größere absolute Mengen. Kaninchen Meeräsche 1000, Fische 1000, Mäuse 1000, also also nach Aufnahme von 2—5 mg pro Kilogramm Körpergewicht. Ihre Empfindlichkeit gegenüber der verschiedenen Gaskonzentrationen ist jedoch ganz unterschiedlich: Meeräsche und Kaninchen vertragen wahrscheinlich ihrer besonderen Atmungs-Schutzreflexe wegen, bei den hohen Konzentrationen (bis zu 0,2 g HCN/cbm über 1 Stunde lang) die Fische (bis zu 0,01 g HCN/cbm) unterhalb 0,1 g pro Kubikmeter. Die Vergiftungsschritte sind in der Tabelle<sup>80)</sup> Ratten sind widerstandsfähiger als Kaninchen, aber weniger empfindlich als Vögel. Hausgeflügel z. B. Blausäure.

Bei den Insekten findet man die Stufe der Blausäureempfindlichkeit von hartnäckiger Widerstandsfähigkeit (Stubhouse, Käfer, Kakerlaken, Meloiden) bis zu empfindlichen (Schmetterlinge, Fliegen, Wespen, Bienen). In einigen Fällen sind auch Insektenener Wanzen (z. B. der Dornschuttlings als die Larve und vollentwickelten Tiere) bis zu 1 Fuß des Materials, das in zahlreichen Veröffentlichungen<sup>81)</sup> über die Wirkung von Blausäure auf Insekten zusammengestellt ist, als es sich in der Tabelle<sup>82)</sup> im Rahmen dieses Buches Einzelheiten findet (z. B. Tabelle 1).

Es ist behauptet worden, daß die Blausäureempfindlichkeit mit 60°C ansteige, je höher die Körpertemperatur und der Sauerstoffbedarf<sup>83)</sup> ansteigend. Hieres sei<sup>84)</sup>, und schon P. Ver<sup>85)</sup> zeigte die Wirbelkriecher in bezug auf ihre HCN-Resistenz in nachfolgender Tabelle. Die Fische Amphibien Reptilien Säugetiere. Solche Regeln sind und können natürlich nur Anhaltspunkte geben und sind unter jeder Einschränkung gelegentlich zu berücksichtigen.

Während in der Regel die Vergiftungen auf Einatmung bzw. Resorption gasförmiger Blausäure zurückzuführen sind, wirken Cyansalze und organische Blausäure-Derivate auch direkt auf den Organismus, sei es durch Aufnahme mit der Nahrung, sei es durch subkutane oder intravenöse Injektionen u. ä. Cyanide und andere Blausäure-Derivate haben meist eine geringere Giftwirkung als der

<sup>80)</sup> Vgl. V. H. Hoffer Handb. d. experim. Pharmacologie (1924), I. Teil, H. 1, S. 771 ff.

<sup>81)</sup> F. Flury u. F. Zern: Schädliche Gase, Berlin 1904, S. 102.

<sup>82)</sup> Gasversuche mit Blausäure haben schon sehr früh auch bei den Chemikern Interesse gefunden. Liebig: Annalen, vom 10. 1832 (S. 458, 591). findet man beispielsweise zwei übereinstimmende Schilderungen über die Wirkung der Blausäure auf Igel und Vögel. Der nur geringe Erfolg der recht draaischen Behandlung läßt übrigens auf den hohen Giftgrad der damals benutzten Blausäure schließen. Eine Tabelle von 27 Versuchsresultaten der Versuche zur Prüfung der physikalischen Wirkung der Blausäure findet sich bei W. Preyer, a. a. O. <sup>83)</sup>

<sup>84)</sup> G. Wedemeyer: Physiol. zool. Untersuchungen, Hannover 1817, S. 234—240.

<sup>85)</sup> W. Preyer: Die Blutgase, physiolog. u. pathol. Teil, Bonn 1870, S. 45.

in ihnen enthaltenen CN-Menge entspricht; ihre Giftigkeit hängt vor allem von der Löslichkeit ab; völlig unlöslich und daher ungiftig sind gewisse Doppelcyanide (z. B. Silbercyanid, Silbercyanurid u. a.). Halogen-derivate der Blausäure (Chlorcyan, Bromcyan) haben im wesentlichen die gleiche Wirkung wie Blausäure\*.

Zum Schluß der Betrachtungen über die Giftigkeit sei noch angedeutet, daß Blausäure eine geringe bakterizide und fungizide Wirkung hat. Bakterien erleiden zwar in äußerst verdünnten Blausäurelösungen Wachstumsstörung\*\* (im Sonderfall allerdings Wachstumsförderung), von gasförmigem Cyanwasserstoff hingegen werden nur wenige Arten beeinflusst. Niedere Pilze, Flechten u. dgl. können durch Cyanwasserstoff geschädigt werden; die fungizide Blausäure\*\*\* wirkt verhältnißmäßig unter der des Schwefelwasserstoffs.

Pflanzensamen (Saatgut) werden durch die HCN-Beize nur bei Anwendung hoher Konzentrationen in sich merklich keimkraft gehemmt; niedrige Konzentrationen können die Keimkraft beschleunigen und fördern (vgl. S. 10).

In bezug auf die Konstitutionsformel ist es immer strittig geblieben, ob die Blausäure die Isomerformel  $\text{H}-\text{N}=\text{C}$  bzw.  $\text{H}-\text{C}=\text{N}$  oder die normale Formel  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$  anzuschreiben ist bzw., ob ein Gleichgewichtsazustand beider Arten vorliegt<sup>19)</sup>. Die Frage der Konstitution der Blausäure ist insofern von Bedeutung, als Nitril und Isocyanid allgemein bezüglich ihrer Giftwirkung, Stabilität und Gegendienstverhältnisse verschieden sind. Eine Klärung der Frage würde ein Licht auf den Mechanismus der Blausäurevergiftung werfen.

Die Bezeichnung Blausäure ist irreführend, wasserfreier flüssiger Cyanwasserstoff, eine sauren Eigenschaften besitzende Dissoziation ist ähnlich wie destilliertes Wasser. Jedoch bildet Blausäure durch Austausch des Wasserstoffatoms gegen Metallionen Salze.

\* Für eine Kritik anderer Cyanderivate, die in diesem Zusammenhang von Bedeutung sind, insbesondere über die Gruppe der Nitrile und Cyanhydrine, finden sich zahlreiche Angaben ebenfalls in A. J. Cotton, Handb. of experimental Pharmacology (1928), S. 171 (H. H. Hunt, Cyanwasserstoff usw.).

<sup>19)</sup> Vgl. Löffler u. Rügge, Ber. d. Ztschr. 173 (1926), S. 410–451.

<sup>20)</sup> E. M. Burnett, Journ. of pathol. & bacteriol. 30 (1927), S. 21–38 (mit Literatur); F. Polák, Centralbl. 1928, I, S. 367.

<sup>21)</sup> J. G. Tomkins, Proc. Royal Soc. London 111 (1932), Ser. B, S. 21–22.

<sup>22)</sup> E. J. Herwood, J. Chem. Soc. 121 (1927), S. 1804; — Enklaar, Rec. trav. chim., Pays-Bas 42 (1923), S. 1000, 44 (1925), S. 889; 45 (1926), S. 111, 46 (1927), S. 791; — Lothar Wöhler u. J. E. Roth, Chemiker-Ztg. 50 (1926), S. 752; — A. E. Coates, L. E. Hinkel u. Th. A. Angel, J. Chem. Soc. (1928), I, S. 549; — A. Dadiou, Naturwissenschaften 18 (1930), S. 890; — L. Reichel u. G. Strasser, Ber. Chem. Ges. 64 (1931), II, S. 1997.

### III. Bedeutung und Umfang der Schädlingsbekämpfung mit Blausäure.

Nachdem in den vorigen Kapiteln Cyanide und Blausäure von chemisch-technischen und phy-bologischen Standpunkt aus behandelt worden sind, soll nun der Begriff Schädlingsbekämpfung in seiner allgemeinen Bedeutung und in seinen besonderen Beziehungen zu Blausäure und Cyaniden einer kurzen Betrachtung unterzogen werden. Verfolgen wir die Entwicklung in der Schädlingsbekämpfung von ihren unsprünglichsten Anfängen an, so werden bereits die drei allgemein zu unterscheidenden Anwendungsgebiete deutlich, die sich heute scharf voneinander abgrenzen. Schon vor Jahrtausenden entstand mit der primitiven Bleisäurebeschäftigung unser Verfahren die Ungezieferbekämpfung, mit den ersten Fallen- und Giftvorrichtungen zur Erfassung von Vorratsschädlingen beginnt die Entwicklung des mit der Zeit immer gewichtiger werdenden Vorratsschutzes; und die in den letzten Jahrzehnten an Bedeutung gewinnenden Organisationen und Unternehmungen zur Bekämpfung von Parasiten der Kulturpflanzen kennzeichnen die Bedeutung, die dem Pflanzenschutz beizumessen ist. Während die Ungezieferbekämpfung in erster Linie hygienischen Zwecken dient und nur mittelbar von wirtschaftlichen Gesichtspunkten beeinflusst wird, dienen Vorratsschutz und Pflanzenschutz dem Interesse bestimmter Wirtschaftszweige.

Die Bedeutung der Ungezieferbekämpfung als der Schädlingsbekämpfung mit hygienischer Zielsetzung kann schwer zahlenmäßig erfaßt werden. Ihr ungeheurer Wert läßt sich jedoch leicht ermessen, wenn man nur die Maßnahmen und Erfolge im Kampfe gegen die Pest und ihre Überträger (Ratte und Pestfloh) betrachtet, oder wenn man die Ergebnisse der Malaria-bekämpfung in zuvor unbewohnbaren Sumpfgebieten oder die Erfolge gegen die Schlafkrankheit und andere mehr studiert, ganz abgesehen von der Ungezieferbekämpfung als Teilgebiet der Wohnungshygiene<sup>80)</sup>.

<sup>80)</sup> A. Hase „Bettwanzenbekämpfung mit HCN“, Ztschr. angew. Entomologie 4 (1918), S. 296. Ders. „Ungezieferbek. u. Wohnungssanierung“, KALL 15 (1921), S. 8—12. — W. Heerdt „Wanzenvertilgung“, D. Ztschr. off. Gesundheits-Pflege 4 (1922), S. 54—56. — J. Teichmann „Bek. d. Bettwanzen“, Ztschr. angew. Entomologie 1 (1918), S. 317—365. — Ders. „Winterbek. d. Stechmücken“, Ztschr. angew. Entomologie 7 (1919), S. 118—125.

Am einfachlichsten ist der Nutzen der Schädlingsbekämpfung auf dem Gebiete des Vorratsschutzes: hier kann man mit ausreichender Sicherheit den Schaden schätzen, den es durch zweckdienliche Maßnahmen zu verringern gilt. Noch immer bleibt allerdings auf diesem Gebiete sehr viel zu tun übrig. In Deutschland ist

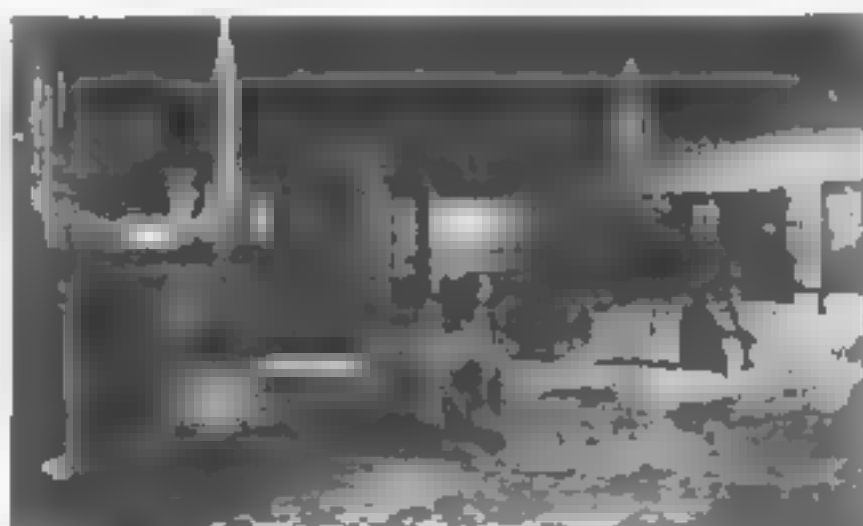


Abb. 1. Methodische Vorgehens-Zyklen-Vorfahren

die Gesellschaft für Vorratsschutz freisig kommt, weiten Kreisen Rat und Aufklärung im Bereich des Vorratsschutzes zu geben, auch wird von den zuständigen Behörden die Bedeutung einer zielbewußten Bekämpfung des Vorratsmädgers durchaus nicht verkannt. Die betroffene Wirtschaft ergreift selbst alle möglichen Maßnahmen zu diesem Zwecke, doch sind natürlich allen diesen Bestrebungen durch die Ungunst der Zersplitterung gesetzt. England besitzt in dem Imperial College of Science and Technology Biological Station ein Institut, das mit seinen Zielen und mit den Persönlichkeiten, die dort tätig sind, eines der wertvollsten für das Gebiet des Vorratsschutzes gelienet und in den Vereinigten Staaten sind dem U.S. Department of Agriculture mehr noch als in England die Möglichkeiten gegeben, einen groß angelegten Vorratsschutz zu überwachen und dafür erhebliche Zuschüsse von Staat und Wirtschaft zu erhalten. In geringerem Umfang, aber doch mit großer Aufmerksamkeit wird auch in fast allen anderen zivilisierten Ländern der Vorratsschutz überwacht und allmählich in neue Bahnen gelenkt.

Um die Bedeutung des Vorratsschutzes für die Volkswirtschaft klar zu machen, seien nur einige Zahlen genannt: In Deutschland beträgt der Wert des

<sup>85</sup> F. Zaehner, Mittell. d. Ges. f. Vorratsschutz, Berlin 2 (1932), S. 12/13. — Ders.: Staatl. gepr. Desinfekt., Berlin 7 (1932), S. 23.



Gietter: jährlich<sup>91)</sup> 1. Der Verein der Staaten — in noch einige weitere Beispiele m. d. g. n. — rechnet nach dem dabei<sup>92)</sup> des Ertrages der gesamten Landwirtschaft der Schädlingen unheimfallen so daß eigentlich 200000 Menschen zum Kampf der Botten arbeiten — den amerikanischen Menschen — schätzungsweise allein die Insektenplage einen Schaden von schätzungsweise 60 Millionen Dollar an. 1. Teil der an Nutzholz in USA an der Insekten ungerichtet schaden wird auf jährlich 15 Millionen Dollar geschätzt<sup>93)</sup>. Wollschädlinge und Kleidermotten in den Häusern und in den Waren Welt an Wert, erntenden, ist kaum zu schützen. Motten, Wanzen, Mäuse und Ratten veranlassen beispielsweise in Deutschland eine Menge von Zeitungen, einer halben Millionen m. Fachblättern und Propaganda-Schriften, deren Wert auf 50 Millionen Mark jährlich geschätzt wurden ist.

Nicht minder groß ist der Schaden, den Parasiten aller Art den Pflanzenkulturen zufügen und zu dessen Einschränkung in allen Ländern energische Pflanzenschutz Maßnahmen ergriffen worden sind. Heuschrecken und Ameisen vernichten oft ganze Länder strecken (Mäuse<sup>94)</sup> und Kornkomplagen<sup>95)</sup> stellen den Ernteertrag großer Gebiete in Frage und sogar die Schädlinge haben sich in den Orangerien und Zitrusbäumen der ganzen Welt zu einer den Bestand der Pflanzen bedrohenden Gefahr entwickelt, der planmäßig und unter Aufwendung großer Mittel entgegengetreten werden muß.

Neueste amtliche Schätzungen aus Kalifornien besagen, daß allein für diesen Zweck dort im Jahre 1931/32 mehr als 6 Millionen Dollar aufgewandt wurden sind<sup>96)</sup>. In Australien haben nach ebenfalls amtlicher Schätzung die Heuschrecken wieder kürzlich<sup>97)</sup> 100000 ha Leinsaat und Weizen vernichtet<sup>98)</sup>. Deutschland wird vor durch Pflanzenkrankheiten und schädlichen Insekten eine Schaden auf 1,5–2 Milliarden Reichsmark jährlich geschätzt<sup>99)</sup>, d. h. 1/2% der deutschen Weizen- und Getreide-Schädlingen zum Opt<sup>100)</sup>.

Im allgemeinen eignen sich zur Schädlingsbekämpfung sowohl für den Pflanzen- als auch für den Vorratsschutz viele Mittel von geringer Giftigkeit<sup>101)</sup> und auch bei der Ungezießerbekämpfung be-

<sup>91)</sup> Vgl. auch K. Metzger, Schädlingsbekämpfungsbereiche, Berlin 1933, S. 8.

<sup>92)</sup> U. S. Department of Agriculture, No. 1480 (1927).

<sup>93)</sup> Vgl. auch K. F. Fiedler, Kosmos, Stuttgart 1932, S. 35.

<sup>94)</sup> Vgl. The Daily Telegraph, 29. Jan. 1933, S. 7 u. 7 (m. Abb.).

<sup>95)</sup> Errechnet nach The California Citrograph, Los Angeles 1933, H. 3, S. 87.

<sup>96)</sup> Chem. Industry, 1932, S. 838.

<sup>97)</sup> G. Lederer, Einführung in die Schädlingskunde, Guben 1928/32, 172 S., m. Abb., S. 172–173, 1. Appel, „Landanzeiger“ (Berl. Mainzer Anzeiger) v. 13. XII. 1932.

<sup>98)</sup> Vgl. den sehr guten Überblick über dieses Gebiet in W. Trappmann, Schädlingsbekämpfung, Grundlagen und Methoden im Pflanzenschutz, Leipzig 1927.



hilft man sich nicht zelter mit mehr oder weniger harmlosen Mitteln. Meerzwiebelpräparaten, Pyrethrum-Pulvern, schwefliger Säure usw. Doch bleiben in der Schädlingsbekämpfung Aufgaben offen, die mit hochwirksamen Giften in erster Linie mit Blausäure zu erfüllen sind. Während die Durchschnittemittel nur einer oberflächlichen behördlichen Überwachung zu unterliegen, brauchen sie ausser selbstverständlich alle auf Basis von Blausäure und ihren Derivaten beruhenden Verfahren von der zuständigen Behörden mit gewissen Einschränkungen versehen werden. Das führt zur Ausbaur besonderer gesetzlicher Vorschriften und zur Entwicklung staatlicher oder privater Organisationen. Diese sind je nach Charakter des einzelnen Landes unterschiedlich, haben im Ziel und Arbeitsweise aber vielerlei Ähnlichkeit miteinander und führen damit zu gewissen internationalen Beziehungen.

In den gesetzlichen Vorschriften der Länder tritt oft eine recht verschiedenartige Auffassung über die Giftgefährlichkeit der Blausäure auf; vor dieser Auffassung hängt die Entscheidung ab, ob der Gesetzgeber die Anwendung des Giftgases ernstlich fördern will oder nicht. Dies ist weiterhin sehr davon abhängig, ob und in welchem Maße das betreffende Land unter solchen Schädlingen leidet, die nur mit hochgiftigen Gasen erfolgreich zu bekämpfen sind. Verständlicherweise kann es sich bei einer gewissen Einheitlichkeit in der Frage der Schiffsentwesung<sup>29)</sup> erzielt werden. Durch das Pariser Internationale Sanitätsabkommen vom 21. 6. 1926 (dem bisher etwa 10 Staaten begetreten sind<sup>30)</sup>) wurde vereinbart, daß alle im Interesse der Seehygienebekämpfung auf Schiffen zu ergreifenden Maßnahmen, insbesondere die Rattenbekämpfung, nach international festgelegten Richtlinien und unter ständiger gegenseitiger Fühlungnahme erfolgen sollen. Art. 2<sup>a</sup> dieser Konvention verlangt regelmäßige Inspektion und Zeugniserteilung über den Zustand der Schiffe; erforderlichenfalls hat Entrattung nach einem

<sup>90)</sup> P. G. Stock: *Proc. P. A. Soc. Medicine* 17 (1923/24) Section 2, *Epidemiol. u. State Medicine* S. 9—12 (Abb.); C. A. A. K.: *Proc. P. A. Soc. Medicine*, *Public Health Reports* (Washington) 13 (1928) S. 2647—70 — *Med. Rev. Bruyère*, „Die Gasmaske“ (Auerbach u. Co. Berlin) (1933) H. 1, S. 7 bis 10 (Abb.), sowie L. G. Abner, *ebda* S. 16—17 (Abb.) u. H. 1, S. 11, *ebda* S. 18—19 (Abb.).

<sup>1001</sup> Vgl. die Gesetzgebung 1990 II, S. 359–364, S. 126.

autorisierten Begassungsverfahren zu erfolgen<sup>101</sup>). Ausführlich gehaltenen Ausführungsbestimmungen der Länder bringen hierzu weitere wertvolle Ergänzungen.

Die „Internationale Sanitätskonferenz“ überwacht laufend die Einhaltung dieser internationalen Begehungen. Erst kürzlich hat sich das Comité Permanent des „Office International d'Hygiène Publique“ (April/Mai 1932) eingehend mit der Frage der Schiffsbekämpfung beschäftigt<sup>102</sup>. In dem darüber erschienenen Bericht wird nochmals darauf hingewiesen, daß die Schiffsentattung nicht als An-



Abb. 1. Entseuchung eines Schiffes mit Bismut nach Valerdi.

weckmaßregel bei einer Befugnis, sondern als eine im allgemeinen Interesse vorzunehmende und beständige zu betrachten und auf jede Weise zu befördern. Zur Zuständigkeit der oben genannten Comité Permanent setzte der League-of-Nations-Völkerbund am Anfang 1928 eine Kommission zum Studium der Schiffsbekämpfung ein. Nach Aufstellung eines Arbeitsprogrammes im Mai 1929<sup>103</sup> veröffentlichte diese Kommission im April 1932 eine Reihe

<sup>101</sup> Reichsgesetzblatt Nr. 51, S. 32. (Liste der vom Internationalen Gesundheitsrat in Paris festgesetzten Hafen, die gemäß Art. 28 zur Ausweisung ausgestellt werden dürfen).

<sup>102</sup> Bul. mens. d'Hygiène, Publ. 21, 1932, S. 8915.

<sup>103</sup> League of Nations, Quarterly Bull. of Health Organisation, 1, 2 (1932), S. 29.

interessanter Untersuchungsergebnisse und Richtlinien betreffend Schiffsbegasung mit Blausäure<sup>101)</sup>. Es ist mit ein Erfolg dieser verschiedenen internationalen Institutionen, daß im Laufe der letzten 10 Jahre eine erstaunlich hohe Anzahl von Schiffen in Häfen aller Kontinente m. Blausäure entwest worden sind (allein in Deutschland wurden von 1917—1932 etwa 5000 Schiffe mit Blausäure durchgast).

Die gesetzlichen Bestimmungen, welche die Entwesung von Landobjekten, z. B. Mühlen, Kasernen oder Wohnungen betreffen, sind aus naheliegenden Gründen in jedem Land verschieden. Eine grundsätzliche Unterscheidung läßt sich schon nach der Art vornehmen, wie die einzelnen Länder die Frage der Wohnungsdurchgastung mit Blausäure beurteilen. Teildurchgastungen bewohnter Gebäude mit Cyanwasserstoff sind ausdrücklich erlaubt in Schweden<sup>102)</sup>, Dänemark<sup>103)</sup>, Holland<sup>104)</sup>, Italien<sup>105)</sup>, Spanien<sup>106)</sup>, Österreich<sup>107)</sup>, Ungarn<sup>108)</sup>, Jugoslawien<sup>109)</sup> und den Vereinigten Staaten<sup>110)</sup>; nicht zugelassen sind sie in Deutschland, Frankreich, England, Norwegen und Argentinien. Selbstverständlich ist in fast allen Ländern die Erlaubnis zur Blausäuredurchgastung auf besonders konzessionierte Firmen oder Personen beschränkt. Freie Anwendung von Cyanwasserstoff durch jedermann ist nur in einem Falle gestattet, nämlich in USA für die Entwesung von Gewächshäusern, Korn- und Tabakspeichern; bewohnte Gebäude, Arbeitsräume u. dgl. dürfen auch in

<sup>101)</sup> League of Nations Quarterly Bul. of Health Organisation I, 2 C. 92, S. 213 ff.

<sup>102)</sup> Kgl. Bekanntm. v. 7. XI. 1927 u. Bekanntm. d. kgl. Medizinalr. v. 1. XI. 1927.

<sup>103)</sup> Ministerialbefehl v. 11. III. 1929 u. Reglement v. 19. III. 1929. Den civile Medicinallovgivn i Konger. Danmark XI. 1. 1930.

<sup>104)</sup> Gesetz v. 6. V. 1922 (s. Staatsblad v. R. Kon. d. Nederlanden Nr. 272). Verfüq. v. 1. V. 1924 (s. Nederlandsche Staatscourant 1924. 110).

<sup>105)</sup> Regio Decreto v. 6. XI. 1926, Nr. 1848 (s. Gazzetta Ufficiale, S. XI. 1926). — Ausführungsbestimm. v. 9. I. 1927.

<sup>106)</sup> Kgl. Verordnung v. 31. VII. 1922 (Gaceta v. 9. VIII. 1922). — Ausführungsbestimm. v. 15. VIII. 1925 (s. Gaceta v. 15. V. 1925).

<sup>107)</sup> Gewerbeordnung v. 15, geändert d. Gesetz v. 20. XII. 1928 (s. Bundesgesetzblatt f. d. Rep. Österreich 1928. 300, S. 2316/17) ergänzt d. Bundesverordnung v. 31. XII. 1929 (Bundesgesetzblatt 1929. 14. 8. 150).

<sup>108)</sup> Verordnung Nr. 10324 d. kgl. ung. Handelsministers v. 28. V. 1926.

<sup>109)</sup> Erlaß d. Min. f. Volksgesundheit v. 6. III. 1927 (s. Službene Novine Nr. 82 v. 11. IV. 1927). — Regulativ d. Min. f. Volksgesundheit v. 1. V. 1927 (Bull. Mens. d. Min. d. Santé Publique Belgrade 1927, S. 30).

<sup>110)</sup> Keine einheitliche Regelung, einzelne Staaten u. Stadtverwaltungen haben besondere Bestimmungen, z. B. Chicago v. 30. I. 1929.

USA, in der Regel nur von staatlich konzessionierten Firmen oder Einzelpersonen mit HUN bezast werden<sup>4\*)</sup>

Soweit die gesetzlichen Arbeitsvorschriften ausführlich sind, wird regelmäßig die vorherige Anmeldung der Durchgasung bei der zuständigen Hafen- oder Landbehörde verlangt; eine besondere Genehmigung für die angemeldete Arbeit braucht in vielen Ländern,



Abb. 4. Wohnungsdurchgasung (Öffnen von Zyklondosen)

wie z. B. Frankreich<sup>4a)</sup>, Jugoslawien, Holland, Ungarn, Schweden und Spanien nicht mehr abgewartet zu werden; sie ist nur erforderlich

<sup>4\*)</sup> Wie wenig eifrig es in USA die Arbeitsvorschriften für Blausäuredurchgasungen geregelt sind, zeigt eine Veröffentlichung des U.S.-Department of Agriculture (Farmers Bulletin Nr. 1670, Washington 1932), wo gesagt wird, die Blausäuredurchgasung unter Anwendung des Bottichverfahrens sei „the safest method for the average household householder who wishes to fumigate a few rooms or a small house“ und ebenfalls: „It is preferable for fumigations to be conducted by professional fumigators, but is quite possible for a careful, wellinformed person to use hydrocyanic acid gas with safety and with excellent results, particularly in fumigating only one or a few rooms“.

<sup>4a)</sup> Décret Ministère du Travail de l'Hygiène v. 26. XI. 1921, Décret Ministère du Travail de l'Hygiène v. 9. VIII. 1929 (s. Journ. officiel d. l. Rep. Française, 1929, S. 9371). Décret Ministère Colonies v. 27. XII. 1928 (s. Bull. mens. Off. intern. d'hygiène publ. (21), 1929, S. 740.)

in Österreich, Italien, Norwegen<sup>119)</sup>, Dänemark, USA, Argentinien<sup>120)</sup>, sowie in Belgien<sup>121)</sup> für Gebäude. In Deutschland haben die einzelnen Länder unterschiedliche Vorschriften herausgegeben (Die erste deutsche Reichsverordnung über Schädlingsbekämpfung mit hochgiftigen Stoffen stammt vom 21. Januar 1919 und deren Ausführungsbestimmungen vom 22. August 1927, 27. März 1931 und 28. November 1932<sup>122)</sup>).)

Die Vorschriften erstrecken sich weiterhin oft auch auf die anzuwendende Konzentration; insbesondere sind die HCN-Konzentrationen für die Schiffsbegasung sehr genau festgelegt, und zwar meist in zwei verschiedenen Stufen, je nachdem es nur um Insekten oder auch um Menschen vernichtet werden sollen. (Für die Entlausung hat das Comité Permanent 1932 folgende Standard-Konzentration vorgeschlagen: 15 g HCN/lbm bei 4stündiger Einwirkungszeit und 20 g HCN/lbm bei nur 2stündiger Einwirkungszeit<sup>123)</sup>). Die meisten Länder schreiben ferner vor, daß an einer HCN-Begasung wenigstens 2 Mann teilnehmen müssen, um die Möglichkeit eines Unglücksfalles zu vermindern. Frankreich verlangt sogar 3 Mann. Auch die Art der zu verwendenden Gasschutzes unterliegt gesetzlichen Bestimmungen; fast ausnahmslos wird für alle Maßnahmen bei denen Blausäure in gefährlicher Konzentration auftreten kann, die Benutzung von Gasmasken oder „Schulldern“ verlangt. (In Argentinien verallgemeinert dies auf den Begriff „anerkannt wirksames Gasschutzmittel“ und in Spanien genügt es, vor Kurzem ein mit Salzsäurelösung oder Wasser getränktes Taschentuch, das vor Mund und Nase zu halten ist<sup>124)</sup>). Auf der anderen Seite haben die spanischen Behörde lange darauf bestanden, das Blausäureverfahren den Vorzug zu geben, da die Einführung des Gases in die zu entwesenden Räume von außen ermöglicht werden<sup>125)</sup>. In Schweden<sup>126)</sup> genügt früher die Vorsicht, sich vor dem Betreten der zu luftenden Räume den Atem anzuhalten; neuerdings<sup>127)</sup> ist auch hier Gasmaskenschutz vorgeschrieben. Bezüglich der zu begasenden Gegenstände wurden nur geringe Einzelankungen gemacht. Offenstehende bzw.

<sup>119)</sup> Direktiv v. 1. I. 1927.

<sup>120)</sup> Dekret v. 11. XI. 1928.

<sup>121)</sup> Minist. de l'Ind. et Travaux publ. Décret n. 22. III. 1921.

<sup>122)</sup> Reichsgesetzblatt 1919 S. 196, 1927 I S. 295, 1931 I S. 870, 1932 I S. 339.

<sup>123)</sup> Bull. Off. Intern. (Paris) 1932 (24), S. 173.

<sup>124)</sup> Real Decreto v. 31. VII. 1922 (S. 1922) v. 9. V. II. 1922.

<sup>125)</sup> Königl. Gesetz v. 17. VI. 1922 (S. 224) v. 12. VII. 1921.

<sup>126)</sup> Königl. Bekanntm. Meszgodendur von 17. XI. 1919.

<sup>127)</sup> Königl. Bekanntm. Verordnungen von 1. XI. 1927.

nicht luftdicht verschlossenen Flüssigkeiten und feuchten Lebensmitteln müssen in allen Ländern vor der Begasung entfernt werden, weil sie unter Umständen schädliche Mengen Cyanwasserstoff absorbieren können. In USA, Argentinien, Holland und Italien dürfen auch trockene Lebensmittel nicht begast werden. In England erstreckt sich das Verbot außerdem noch auf frisches Brot, Salz und Zucker, und in Italien seltsamerweise auf Kohlen, weil dort Befürchtungen wegen einer Selbstentzündung der Kohlen (durch Absorption von HCN?) und einer durch das Blausäuregas erhöhten Feuergefahr bestehen. Frische Früchte\*1 und Trockenobst dürfen ausnahmslos begast werden. Die Behandlung von noch am Baum hängenden Früchten mit Blausäure wird durch kein Verbot berührt.

Zahlreiche Untersuchungen<sup>221</sup> haben den verwandfreien Beweis dafür erbracht, daß es sich bei der Blausäurebehandlung lediglich um Cyanwasserstoff begasung handeln können und daß diese bei der Begasung etwa aufgenommenen giftigen Mengen Blausäure in der Luft wieder verschwinden. Eine Verabsatzung der Blausäure als Mittel zur Vermeidung einer Gesundheitsschädigung findet nicht statt. Nur bei Reibung der Teeblätter kann eine Beeinträchtigung des Geschmacks auftreten. Tabak bleibt bei sachgemäßer Behandlung unverändert. Bekannt wurden, daß in Deutschland insgesamt etwa 1200 Mühlen und Nahrungsmittelfabriken mit Blausäure begast. Eine dabei in einem einzigen Falle eine HDN-Begasung der Nahrungsmittel exponiert angewandten Nahrungsmittel erfolgt ist.

Schollinger<sup>222</sup> klassifiziert die gesetzlichen Vorschriften noch ausführlich mit allen weiteren Einzelheiten des Durchgasungsvorganges, mit der Art der anzuhängenden Warnungstafeln, der Dauer der Einwirkungszeit, der Art und Dauer der Lüftung und insbesondere der Art der Freigabe der begasten Schiffe oder Gebäude nach der Begasung. In vielen Fällen, so auch in Deutschland, wird die Freigabe von dem negativen Ausfall eines empfindlichen Blausäure-Nachweises abhängig gemacht, der noch Gas Spuren von 10 bis 15 mg pro Kubikmeter anzeigt (vg. S. 73). Besonders gewarnt wird in diesen Zusammenhänge vor vorzeitigem Schlafen in noch nicht

\*1 Frische Kernobst (Apf., Birnen) eignet sich übrigens nicht zur Begasung, da es davon leicht unansehnlich und schrumpfig wird.

<sup>221</sup> P. Bittenberg u. E. Weib, Ztschr. f. Internat. d. Nahr. und Gem. Mitt. 18 (1921), S. 104—118; J. Bachwald u. A. F. Buschke, Ztschr. f. d. ges. Mühlenwesen 21 (1921), S. 1—9; J. Wagner, „Kazett“, Nr. 17, 1941, März 1932; — J. W. Thomson u. W. S. Thomson, Rep. on Toxic Information of Stored Cacao, London 1920; — L. Griffin, J. E. Nelfert, N. Perrin u. A. F. Boussett, U. S. Department of Agric. Bulletin No. 1149, 1923; — J. Will, „Gesundheits-Ingenieur“ 1920, Nr. 37, S. 437—41.



einwandfrei gelüfteten Räumen soweit nicht genaue Sperrfristen gegeben sind (in einigen Ländern darf erst 24 oder 48 Stunden nach beendeter Lüftung wieder in durchgasteten Räumen geschlafen werden; in USA. ist Kindern überhaupt der Zutritt zu solchen Räumen erst 18 Stunden nach Lüftungsbeginn gestattet).

Während die oben zusammengestellten Richtlinien mutatis mutandis für hygienische Begasungen wie für den Vorratenschutz Gültigkeit haben, sind die für den Pflanzenschutz mit Blausäure aufgestellten Vorschriften seiner besonderen Eigenart wegen weniger streng und umfangreich. Pflanzenschutz mit Blausäure wird auf drei großen Anwendungsgebieten betrieben: Pflanzenquarantäne, Gewächshausdurchgasung und Baumbegasung.

Dem Umfang nach am unbedeutendsten ist 1. Pflanzenquarantäne zu verstehen, sich auf die Schutzmaßnahme gegen den Länder gegen. Einschleppung gefährlicher oder verdächtig der Schädlinge auf importierte Pflanzen<sup>123)</sup>. Dabei wird in den meisten Fällen ausdrücklich eine Behandlung der Pflanzen mit Cyanwasserstoff und Vorweisung eines entsprechenden Attestes verlangt. In den letzten Jahren haben sich verschiedene europäische Länder, insbesondere die Quarantänebestimmungen gegen die Einschleppung des Schilfrohrschildlaus veranlaßt gesehen, auf dabei auf die Blausäurebegasung hingewiesen<sup>124)</sup>. Die für die Ausführung einer Quarantänebegasung erlassenen Vorschriften erstrecken sich meist auf die Höhe der Gaskonzentration und einige wenige Vorschriften bezüglich der hygienischen Begasungen auch. Besonders strenge Quarantänenvorschriften haben die Vereinigten Staaten, die sich gegen die Einschleppung von Erfruchtschädlingen in das Californische Obstatgebiet erfolgreich zu sichern wissen.

Größeren Umfang als die Pflanzenquarantäne hat in den letzten Jahren die Gewächshausdurchgasung mit Blausäure angenommen. Es sind zwar schon früher von verschiedenen Forschern Versuche unternommen worden das Blausäuregas zur Bekämpfung

<sup>123)</sup> z. B. Ägypten, Einfuhrverordnungen zum Pflanzenschutz - Deutsch. Handels-Archiv 86 (1932) S. 2881; Industrie u. Handel v. 28. 2. 1933.

<sup>124)</sup> U. S. D. A. Ent. Bull. 1909/84, Florida - Citrus Cane Board, Quar. Bull. 1 (1920), 117 -- Verordn. Nr. 3127 - Ackerbauministerintä K. M. 18000/Bchl. V (is Budapest-Közlöny 27. I. 1920). - Österr. Verordn. v. 18. VI. 1932. Schweizer Bundesratsbeschl. v. 2. X. 1932 -- Deutsche 2. Verordnung v. 8. VII. 1932.

von Schädlingen der Gewächshauspflanzen zu verwenden<sup>127)</sup>, doch hat erst das Erscheinen des Cyanealciums auf dem Markt der Schädlingsbekämpfungsmittel die technischen Voraussetzungen für die Verwendung von Blausäure in Gärtnereibetrieben geschaffen. Zuerst in Amerika kann in Deutschland, Holland und Belgien gut eingeführt, in die Gewächshausdurchgasung in kurzer Zeit auch in anderen Ländern Anklang gefunden. Eine gewisse Behinderung ist natürlich auch hier durch die gesetzlichen Bestimmungen bedingt, die beispielsweise in Deutschland die Anwendung auch des Cyanealciums von einer behördlichen Konzession abhängig machen.

Das größte Anwendungsgebiet der Blausäure für Zwecke des Pflanzenschutzes ist die Baumschädlingsbekämpfung. In den wirtschaftlich bedeutungsvollen Orangen-Kulturen von Nord- und Süd-Amerika, Süd-Afrika, Australien und insbesondere den Mittelmeerländern muß der Schildlausbekämpfung große Beachtung geschenkt werden; man darf ohne Übertreibung behaupten, daß diese Parasiten ohne Gegenmaßnahmen die herrlichen Plantagen längst völlig entwertet hätten. Ganz besonders vorbildlich ist der Schutz der Citrus-Plantagen in Californien. Zahlreiche Entomologen, Chemiker und Techniker sind der methodischen Prüfung und Ausübung aller zu Gebote stehenden Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel beschäftigt; und es ist kein Zufall, daß gerade die Universität Berkeley in Californien der hundertweit bedeutendsten Lehrstuhl für Entomologie besitzt<sup>128)</sup>.

Angesichts der Lageverhältnisse in dieser Universität dezentralisiert man die Entomologischen Institute in Plätze verlegt, wo sie ihrem Aufgabebereich am nächsten kommen. So Citrus Experiment Station in Riverside und das College of Agriculture in Davis. Daneben sind in dem ganzen Lande weitere Entomologischen Institute des Bureau of Entomology of the Federal Department of Agriculture in Washington jeweils zur Lösung einer engbegrenzten Aufgabe bzw. zum Studium einer oder zweier Schädlingsart ausgesetzt. Wie sehr die Arbeit gerade dieser Institute geschätzt wird, ersieht man daraus, daß gerade in der Citrus Experiment Station in Whittier, deren Aufgabe nur das Studium der Citrus-Schildlaus (*Chrysomphalus aurantii* auf den Orangenbaum, *Chrysomphalus citricola* auf Zitronenbaum mit ca. 23000 Dollar beteiligten<sup>129)</sup> die Sta-

<sup>127)</sup> Vgl. H. Hollrung, „Die Mittel zur Bekämpfung d. Pflanzenkrankh.“, Berlin 1923, S. 137 ff.

<sup>128)</sup> Diese und folgende Ausführungen sind entnommen aus: G. Peters, „Die Organisation der Schildlausbekämpfung“, Anz. für Schädlingskunde, VIII (1932), S. 113—119 (m. 11 Abb.).

<sup>129)</sup> Das noch größere Institut in Riverside hat erst kurzlich unter Aufwendung von 150000 Dollar neue Gebäude und apparative Erweiterungen erfahren (H. J. Quayle, Journ. of Econ. Ent., 26 (1933), S. 288).

tion beschäftigt: 2 Entomologen, einen Chemiker und eine wechselnde Anzahl von Assistenten.

Daneben befaßt sich das Bureau of Plant Quarantine and Pest Control mit der Frage der Schildlausbekämpfung und der damit in Beziehung stehenden Pflanzenquarantäne bei ein- und auszuführenden Objekten. Ferner kontrollieren mehr als 100 County Commissioners die Maßnahmen der Landwirtschaft gegen die Parasiten und die hierbei ermittelten Erfolge oder Fehlschlag.

Man entscheidet insbesondere, ob der Zustand der einzelnen Kulturen Gegenmaßnahmen erfordert oder nicht. Ist einer entsprechenden Anweisung des County Commissioners nicht innerhalb bestimmter Frist Folge geleistet, so erfolgt zwangsweise Behandlung des betreffenden Besitztums zu Lasten des Besitzers. Solcher Zwangsmaßnahmen bedarf es jedoch im allgemeinen nicht.

Im Unterschied zu den bisher angeführten Behörden sind zwei andere Gruppen aus privatwirtschaftlichen Gründen an der Schildlausbekämpfung interessiert. Auf der einen Seite steht der Obst-Verband „The California Fruit Growers Exchange“, dem die überwiegende Mehrheit aller Obstpflanzen zugehört. Sein Ziel, die Rationalisierung von Produktion und Verkauf, verlangt ebenfalls die Beschäftigung einer ansehnlichen Zahl von Entomologen. Auch hierin haben insbesondere alle Voraussetzungen zu positiver Arbeit gegeben und deren Ratschlägen und Vorschlägen alle Verbandsmitglieder zu folgen haben. Auf der anderen Seite steht die in Californien bodenständige Industrie der Schädlingsbekämpfungsmittel, die, ob sie nun flüssige Blausäure oder Cyanhydratum vertreibt, mit wissenschaftlichen Unterlagen und gründlicher Kenntnis der Praxis ihrer jeweiligen Konkurrenz den Rang abzulaufen versuchen muß.

Spanien hat sich seine Lehrmeister für die Schildlausbekämpfung aus Californien geholt; amerikanische Entomologen haben vor fast zwei Jahrzehnten den Grund für die Art der Baumbegabung mit Blausäure gelegt, wie sie heute zum Teil mit modernsten Mitteln (Cyancaleium) in den Orangenplantagen um Valencia und Murcia in großem Maßstabe ausgeübt wird. Auf dem wissenschaftlich gut vorbereiteten Boden hat sich ein regelrechter Handwerkerstand entwickelt: Tausende von „Fumigadores“ (Begaser) führen heute den Kampf gegen die Schildläuse dort mit, an kalifornischen Verhältnissen gemessen, allerdings primitive Voraussetzungen und oft nur oberflächlicher Sachkenntnis. Aber ein jahrzehntealter Erfahrungsschatz und persönliche Zuverlässigkeit und Vorsicht sind der Grund

ihrer Erfolge. Der Staat begnügt sich mit allgemeiner Überwachung und der Unterhaltung einiger weniger Forschungsstellen. Tradition und Erkenntnis der gegebenen Notwendigkeiten auf Seiten der Orangenbauern — hier wirklich nur als Bauern aufzufassen — wie auch der Fumigadores hält alles in guter Ordnung. Nigends ist so sehr wie in Spanien in allen beteiligten Schichten die Überzeugung verankert, daß die Schildlausbekämpfung ein unvermeidbares Zubehör zur Zitruskultur darstellt und Jahr für Jahr wiederholt werden muß.

Anders liegen die Dinge in Italien. Hier ist die Erkenntnis von der Notwendigkeit und den Vorzügen einer regelmäßigen Schädlingsbekämpfung unter den Zitronen- und Orangenbauern noch nicht allzu sehr verbreitet. Dagegen hat der Staat angesichts der Invasion der *Blattläuse* (*Homophalus dictyosperma*) die die Zitruskulturen in Sizilien und Calabrien aufs ernsteste gefährdete, sich veranlaßt gesehen, das Aufziehen einer umfangreichen Organisation die Schildlausbekämpfung in diesen Gebieten obligatorisch zu machen. Laut Kgl. Dekret wurde im Jahre 1905 die orangenanbauenden Bezirke in drei Unterbezirke gegliedert, denen je einer jährlich der zwangsweisen Begasung mit Blausäure unterliegt, so daß jeder befallene Garten einmal in drei Jahren der Zwangsreinigung durch staatliche *squadras* unterzogen werden kann. Die Oberleitung hierfür liegt bei einem eigen- dazu gegründeten, in Catania sitzenden Kommissariat, dessen Beamte unwiderruflich feststellen, ob ein in der obligatorischen Zone liegender Garten von Schildläusen befallen ist oder nicht.

Auf diese Weise wurden im Laufe der ersten Dreijahresperiode mehr als 6 Millionen Bäume begast, wofür 1—2000 Zelte mit einem Gesamtwert von nahezu 75000 RM. beschafft und erhebliche Mengen Cyannatrium und Cyancalcium verbraucht wurden. In jeder Begasungssaison wurden mehr als 200 Arbeiter zur Schildläuseaufgabe. Wenn auch die Gartenbesitzer selber pro behandelten Baum durchschnittlich 40—50 Pfennig zu zahlen und so den größten Teil der Unkosten zu tragen haben, so ist doch die Initiative der italienischen Regierung und deren Bereitwilligkeit zur Übernahme der mit der umfangreichen Organisation verbundenen Sonderkosten anzuerkennen. Die ergriffenen Maßnahmen haben bereits zur Eindämmung der Schildlausplage geführt und sind eine wesentliche Ursache der früheren Ernte der letzten Jahre.

Ägypten besitzt ebenfalls eine erstaunlich durchentwickelte Organisation. Der Citrusbestand Ägyptens ist zwar noch unbedeutend, der Stand seiner Schädlingsbekämpfung dagegen vorbildlich. Während in Sizilien jährlich etwa 1—1½ Millionen Bäume bei einem Gesamtbestande von etwa 9 Millionen behandelt werden, begast die

ägyptische Organisation von 1931 insgesamt mit vornehmlich 3 bis 4 Millionen Bäumen jährlich (ca. 50%) erreicht als Reserve für die Zahl, wie das für den Zitrusanbau unvergleichlich viel, z. B. in Sizilien. Der Umfang der hierfür aufgezogenen Organisationen ist daher ebenfalls groß. Während der meisten Monate von September bis März sind über 100 Brigaden in Stärke von je 10–12 Mann und mit je 10 bis 20 Zubern ausgerüstet, den Orangenhainen des Mittelmeeres (s. Fig. 1).

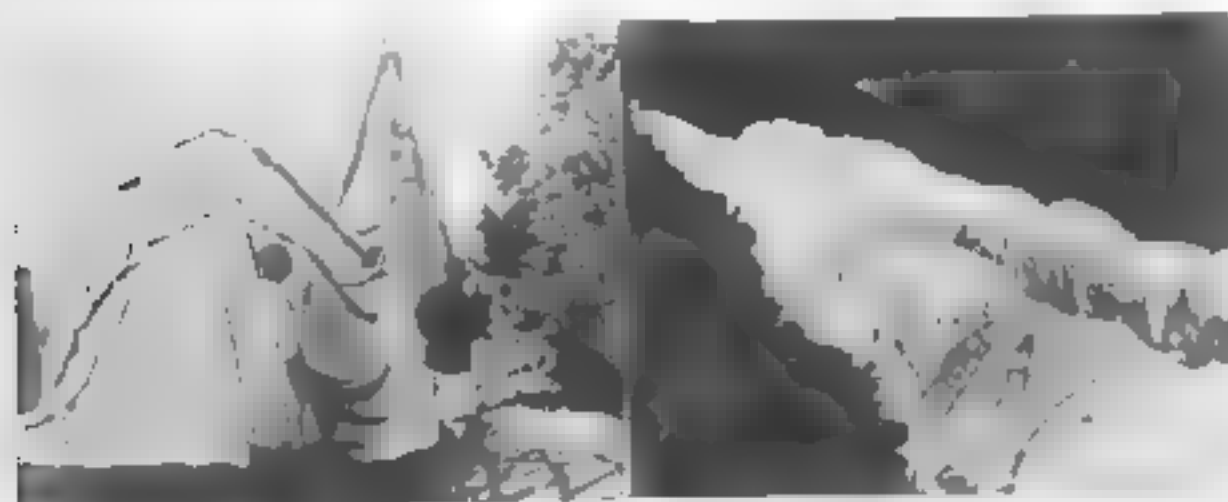


Abb. 1. Baumbegasung mit Zubern in Ägypten.

große Anzahl Inspektoren überwacht die sorgfältige Ausführung der von der Regierung ausgegebenen Arbeitsanweisungen und entomologisch vorgebildete Beamte der Plant Protection Section in Kairo kontrollieren den Erfolg der Begasungen.

In Palästina, wo der Orangenkultur eine ganz besondere Bedeutung zukommt, hat man erst vor wenigen Jahren ernsthaft die Notwendigkeit einer staatlich überwachten Begasungsorganisation erkannt. Bisher hat sich die Regierung auf die Begasung von 100 bis 150 000 Bäumen jährlich beschränkt<sup>129</sup>. 1933 aber ein recht umfangreiches Begasungsprogramm vorgesehen. Zur Schutz gegen die Invasion von *Chrysomphalus pomum* sollen nach offizieller Bekanntmachung<sup>130</sup> ungefähr 90 000 besonders gefährdete Bäume vernichtet und 250 000 Bäume zwangsweise mit Blausäure begast werden. Es ist ferner schon jetzt ins Auge gefaßt, dieses Begasungsprogramm von Jahr zu Jahr zu erweitern.

Am schlimmsten leidet, wie schon erwähnt, Syrien unter der Schildlausplage. Die Ernte seiner rund 2 Millionen Orangen und

<sup>129</sup> „HADAB“ (Journ. Palestine Geography) Tel-Aviv Jahrg. 1932, S. 1903.

Mandarinenbäume ist infolge der zunehmenden Infektion in den letzten Jahren immer minderwertiger geworden, so daß der Export schließlich auf die Hälfte zurückging. Erst als sich die Verhältnisse katastrophal gestaltet haben, wurde die Regierung auf die Notlage der Orangenbauern aufmerksam und stellte am 1. April 1931 in einem Dekret fest, daß eine energische Schädlingsbekämpfung unverzüglich aufzunehmen sei, wofür gleichzeitig in 12 Paragraphen Richtlinien gegeben wurden. Seit kurzem versucht die Regierung unter Einschränkung ursprünglich utopistischer Forderungen (restlose Vernichtung der Schildläuse in 150 Tagen!) die Gartenbesitzer durch Ausschreibung von Prämien und Exporterleichterungen für die Begasung zu gewinnen.

Damit ist die Reihe der Länder, in denen die Regierungen auf die Art der Schildlausbekämpfung Einfluß nehmen bzw. sie selber versuchen, erschöpft. In den zahlreichen anderen Citrusgebieten der Welt stellen dafür die private Initiative der Begasungsunternehmen und die wachsende Einsicht der durch den Schildlausbefall geschädigten Plantagenbesitzer ein gewisses Maß der Schädlingsbekämpfung sicher. Dies ist vor allem in Australien und Südafrika der Fall, wo allerdings auch staatliche Organe das Schildlausproblem bearbeiten. Dasselbe gilt für die nicht unwichtigen Gebiete Nordafrikas von Tripolis bis Marokko. Auch im Fernen Osten, in Japan und China, ist die Baumbegasung mit Blausäure gegen die Schildläuse bekannt, und in Japan werden jährlich schon mehrere hunderttausend Bäume begast. Ähnliches gilt für verschiedene Staaten Südamerikas, von denen insbesondere jetzt Brasilien eine beachtliche Orangenausfuhr zu entwickeln beginnt.

Über den Umfang, den die Begasung der Citrusbäume in einigen Ländern erreicht hat, mögen noch folgende Zahlen kurz Aufklärung geben: Allein in Kalifornien werden jährlich 7 bis 8 Millionen Bäume, meist unter Anwendung der flüssigen Blausäure, begast; in Spanien, wo die Cyannatriummethode vorherrscht, sind in Jahren mit günstigem Begasungswetter ebenfalls 8 bis 10 Millionen Bäume begast worden. Rechnet man die Begasungsziffern aus der ganzen Welt zusammen, so kommt man zu einer Gesamtbegasungszahl von etwa 25 Millionen Bäumen pro Jahr.

Der Vollständigkeit wegen, wenn auch nicht eigentlich in diesen Rahmen gehörig, sei noch auf die Verwendung von Blausäurepräparaten (insbesondere Calciumcyanid) für Frühltriebzwecke hingewiesen. Bei vielen Nutz- und Zierpflanzen (Flieder, Maiglöckchen,

*Prunus*, *Citrus* u. a.) läßt sich während der Zeit ihrer Voll- oder Nachruhe mit verhältnismäßig hohen  $HN$ -Konzentrationen ein derartiger Reizeffekt erzielen, daß Treiben und Blühen um 2—4 Wochen verfrüht eintritt, ohne daß die Pflanzen Schädigungen erleiden.

#### IV. Die Verfahren der Blausäurebegasung.

Wohl am frühesten haben die Insektensammler sich der inaktivierenden Wirkung der Blausäure zur Schutzhülle ihrer Sammlungen gegen Schadinsekten bedient und damit Schädlingsbekämpfung betrieben (zuerst festgehalten von Bel. 1877<sup>199)</sup>. Später entwickelte sich in Kalifornien nach den grundlegenden Versuchen von Coquillett und Morse (1886/87) die Praxis der „*Blue Method*“ (Blausäureentwicklung aus Cyanatrium und Schwefelsäure zur Bekämpfung der Schildläuse an Orangebäumen<sup>20)</sup>).

An diesem Verfahren wurde bis zum Jahr 1912 unverändert festgehalten, nach vorübergehender Einführung von Cyanatrium in die Begasung<sup>21)</sup> 1917

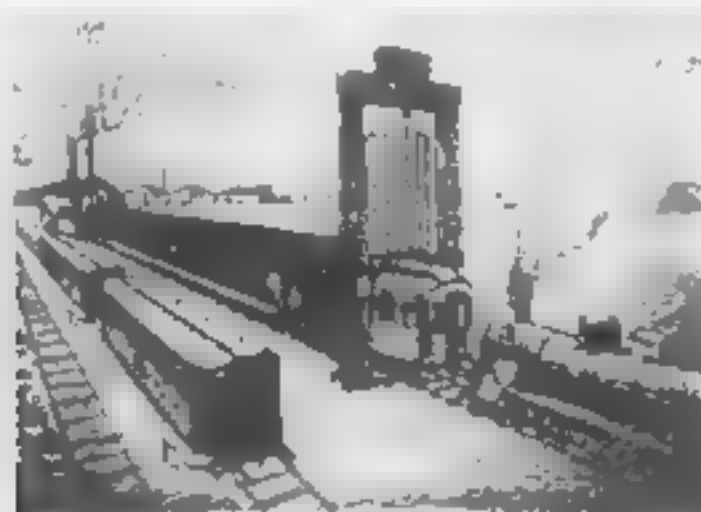


Abb. 1. Eisenbahntunnel für Blausäureherstellung

in Kalifornien die heutige Blausäure-Überschlaganlage der Baumbegasung. In Sizilien, Spanien, Ägypten usw. ist dagegen, die Coquillette auch heute noch das Standardverfahren der Schädlingsbekämpfung.

Abgesehen von Versuchsbegasungen, die Johnson 1898 erstmalig gegen Mehlmotten ausführte<sup>22)</sup>, von Schiffsdunstabgasungen in USA (seit 1910) und von Eisenbahnen<sup>23)</sup>

<sup>199)</sup> F. Zacher, Die Vorrats-, Speicher- und Transportschädlinge, Berlin 1927, S. 341.

<sup>20)</sup> W. G. Johnson, USA D.A. Circ. 744, gaseous Methods.

wesungen in Südafrika\*) über vor dem Kriege die Verwendung von Blausäure praktisch auf das Gebiet der Bannbegasung (Californien und Spanien) beschränkt. Zwar hatten in Deutschland Reh<sup>121)</sup> bereits 1900 und Moritz<sup>122)</sup> 1903 auf die Möglichkeit der Schädlingsbekämpfung mit Blausäure hingewiesen und Scherpe<sup>123)</sup> 1907 einen Bericht veröffentlicht, in dem die Anwendung von HCN zur Vernichtung von Feld- und Garten-Schädlingen durch Überdecken von Beeten mit Zelttuch beschrieben wurde; doch blieben alle diese Hinweise ohne praktisches Ergebnis. Auf Veranlassung eines 1915 erschienenen Artikels von Escherich<sup>124)</sup> trat erstmalig die Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt dem Problem der Schädlingsbekämpfung mit Blausäure näher. In den Jahren 1916/17 wurden nach Vorarbeiten von Heymons (Zool. Inst. Landw. Hochschule, Berlin) und Heymann (Hyg. Inst. d. Universität, Berlin) sowie Floetz und Rasch (Versuchsanst. f. Getreideverarbeitung, Berlin) unter Mitwirkung von Chemikern und Biologen der Deutschen Gold- und Silber-Scheideanstalt (Gassner, Andres, Leichmann, A. Müller) die ersten praktischen Versuche in dieser Richtung unternommen. Sie erstreckten sich auf die Entwesung (insbesondere Entlausung) von Lazaretten, Lazarettwagen und Kasernen<sup>125)</sup>. Im Juni 1917 fand die erste Mühlendurchgasung in Meisdorf und im Juli 1917 die erste Schiffsdurchgasung mit Blausäure auf dem Hilfskreuzer „Bosnia“ in Hamburg nach dem Bottichverfahren statt<sup>126)</sup>.

Dieses Verfahren fand bald weitere Verbreitung zur Entwesung von Mühlen und Kasernen und insbesondere von Schiffen, so daß bereits bis zum September 1918 159 Schiffe aller Größen damit durchgast wurden<sup>127)</sup>. Bis zum Jahre 1925 wurden mit dem Bottichverfahren

\*) Auch die erste bekannt gewordene Mühlendurchgasung fand 1910 in Südafrika statt.

<sup>121)</sup> L. Reh, *Biolog. Zentralblatt* 20 (1900), S. 711.

<sup>122)</sup> J. Moritz, *Arch. d. Biol. Abt. f. Land- u. Forstwirtsch. d. Reichsgesundheitsamtes* 3 (1903), S. 133—147.

<sup>123)</sup> R. Scherpe, *Arch. d. K. B. Stat. f. Forst- und Landw.* (1907), S. 351/33.

<sup>124)</sup> K. Escherich, *Frankfurter Zeitung* v. 8. März 1915.

<sup>125)</sup> Vgl. A. Haase, *Verh. d. Dtsch. Ges. f. angew. Entomologie*, Berlin 1919, S. 101 (Lit.).

<sup>126)</sup> Die erste in Deutschland erfolgte Behandlung einer Mühle mit Blausäure nach dem Generatorverfahren fand kurze Zeit vorher (April 1917) in Heidingfeld statt (vgl. Anm. auf S. 48).

<sup>127)</sup> Mitt. des Sanitätsamtes d. Mar.-Stat. d. Nordsee 13 (1918), S. 411.



in Deutschland allein etwa 27 Millionen Kubikmeter mit Blausäure begast (613 Mühlen mit 6,5 Millionen Kubikmetern, 112 Schiffe mit 7,5 Millionen Kubikmetern, zahlreiche Kasernen und verschiedene andere Objekte mit zusammen 13,7 Millionen Kubikmetern). Von Deutschland aus fand das Verfahren Eingang in fast alle Länder Europas.

Seit dem Jahre 1922 trat das Bottichverfahren in zunehmendem Maße hinter dem Zyklo n verfahren (vgl. S. 58) zurück; letzteres gab durch die Einfachheit und Sicherheit seiner Anwendung der Blausäuregasung neuen Impuls. In Deutschland konnte die Schädlingsbekämpfung mit Blausäure so stark gefördert werden, daß dort bis zum Jahre 1932 einschließlich schon mehr als 100 Millionen Kubikmeter Gebäudeinhalt mit Blausäure begast worden sind (davon entfallen allein 16 Millionen Kubikmeter auf 1300 Mühlen).

Von der Bedeutung der Blausäure für die Raumbegasung ist schon gesprochen worden. Auch auf diesem Gebiet macht sich bereits der fördernde Einfluß moderner Begasungsverfahren in diesem Falle der Cyancalciummethoden („Calcid“), fühlbar (die verschiedenen Methoden selber werden weiter unten ausführlich zu behandeln sein.)

Vorbedingung für jede Blausäureanwendung ist die Vornahme der Entwasung in geschlossenen Räumen. Eine Freilandbehandlung kommt nicht in Frage, weil das Cyanwasserstoffgas zu leicht und zu flüchtig ist, um selbst unter Beifügung beschwerender Zusätze lange genug am Boden gehalten werden zu können. (Dies berührt natürlich nicht die Möglichkeit, Blausäurepräparate zum Zwecke der Bodendesinfektion in die Erde mit einzugraben bzw. unterzupflügen). Entsprechend dem niedrigen Molekulargewicht ( $\text{HCN} = 27$ ) hat der gasförmige Cyanwasserstoff ein Litergewicht von 1,2096 (bei  $0^\circ \text{C}$  und 760 mm Druck) bzw. eine Dichte von 0,921, bezogen auf Luft. Die Blausäure ist also nur wenig leichter als Luft.

Bei der Begasung geschlossener Räume spielt deren Abdichtheit eine besondere Rolle; in vielen Fällen genügt zwar eine verhältnismäßig geringe und kurz andauernde Gaskonzentration (so bei der Schildlausbekämpfung an Orangenbäumen, wo man mit Zelten als Raumabschluß auskommt), meist ist aber die Erhaltung einer hohen Konzentration während 10–20 Stunden\*) Vorbedingung für den Erfolg, so bei Mühlenbegasungen gegen die Mehlmotte, ferner bei der

\*) Nur bei Schiffsdurchgasungen sind kürzeren Zeiten (2–4 Stunden) üblich.

Ungestieferbekämpfung in Wohnungen und d. d. in diesen Fällen müssen die zu behandelnden Räume sorgfältig abgedichtet werden, soweit Fenster, Türen, Türen usw. nicht hermetisch schließen wird jeder Spalt jedes Schließens mit Dichtungsmaterial (Papier oder Spezialdichtungsmaterial) verklebt. Das hindert allerdings nicht, daß

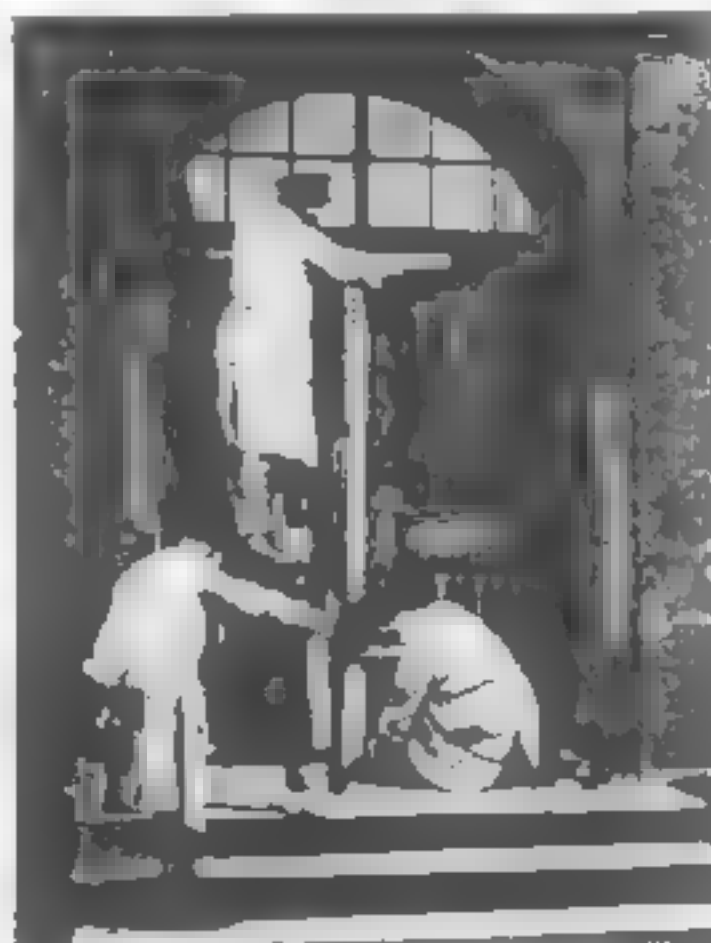


Abb. 7. Kaserneinrichtung — Abdichtung des Ausgangs von unten.

während bei mehrstündigen Einwirkungszeiten die Gaskonzentration merklich nachläßt und es je nach der theoretischen Berechnung und praktischen Erfahrung dies bei der Wahl der Dosierung in Betracht zu ziehen. Die Erfahrungen der Begasungstechniker haben zu einer Dosierungsreihe geführt, die in den meisten Ländern ziemlich übereinstimmt. Landgebäude werden in der Regel mit 10 g Blausäure pro Kubikmeter, in wärmeren Gegenden mit 7—8 g pro Kubikmeter begast, während für die Schiffeinweisung 2—3 g pro Kubikmeter genügen, solange nur Ratten und Mäuse vernichtet werden sollen.

Wir haben sechs verschiedene Gruppen von Blausäure-Begasungsverfahren für Schädlingsbekämpfung zu unterscheiden.

1. Blausäureentwicklung am Verwendungsort aus Atkacyaniden mittels Mineralölen.
2. Verspritzung von zum Verwendungsort gebrachter flüssiger Blausäure.

3. Versprühung flüssiger Blausäure-derivate.
4. Verdampfung von in porösen Trägermaterialien aufgesaugter Blausäure.
5. Blausäureentwicklung aus Alkalicyaniden durch Zersetzung mittels Luftfeuchtigkeit.
6. Blausäureentwicklung aus organischen Stickstoffverbindungen.

## 1. Blausäureentwicklung aus Alkalicyaniden.

### ■ Bottich-Verfahren („Pot Method“).

Für jeden Blausäure-Experimentator wird es zunächst das Gegebenste sein, sich die benötigten Mengen Cyankwasserstoff aus Cyannatrium oder Cyanammonium und Schwefelsäure herzustellen. Schon bei den ersten Versuchen zur Schädlingsbekämpfung mit Blausäure verlegte man sich daher auf dieses Verfahren (vgl. S. 12).

Die Technik der „Bottichverfahren“ genannten Methode ist einfach. Man benötigt nur Cyannatrium, Wasser, Schwefelsäure und —

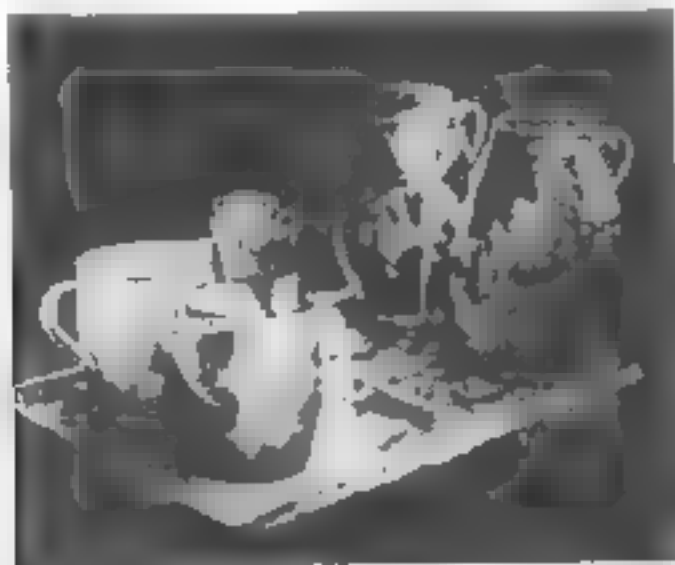


Abb. 8. Bottichbegasung — Geräte für die Potmethode.

je nach der Art des zu begasenden Objektes — größere oder kleinere Entwicklungsgefäße. Für Mühlenbegasung, Schiffsbegasung u. dgl. benutzt man Holzbottiche, für die Baumbegasung kleinere Steingestöpfe (Abb. 8). Die Schwefelsäure wird vor Bindungen des Cyands in bestimmten Verhältnis mit Wasser verdünnt, wenn gleichzeitig die für eine rasche Gasentwicklung erforderliche Erwärmung der Lösung erreicht wird. Sofort nach Eintragung des Cyands werden unter Aufbrausen große Mengen Blausäure frei; bei der Schiffsbegasung pflegt man daher manchmal aus Sicherheitsgründen fest Cyan nach und in die in den Laderäumen stehenden Bottiche in Form von kleinen Päckchen an Bindfäden durch die Luke herabzulassen.

So einfach es scheint, aus einer abgewogenen Menge Cyannatrium mit Säure eine bestimmte Menge Cyanwasserstoff zu entwickeln, so hat doch auch diese Methode ihre eigenen Probleme. Das Blausäuregas hat große Neigung, sich in Wasser zu lösen. In Abhängigkeit von Temperatur und Menge der Entwicklungslösung können in dieser als „müßlich“  $\text{HCN}$ -Mengen festgehalten werden. Die Blausäure neigt ferner, bei Temperaturen oberhalb  $80^\circ$  zu Zersetzung; je heißer also das Schwefelsäure-Wassergemisch ist, in das die Cyannatriumlösung oder das feste Cyansalz eingebracht werden, um so geringer ist die Ausbeute. In konzentrierten Schwefelsäurelösungen verläuft die  $\text{NaCN}$ -Umsetzung unter starker Wärmeentwicklung und Zersetzung der Blausäure<sup>\*)</sup>. Je nach Form und Struktur des Cyanides, ob geschmolzen oder gepreßt, ob grobkristallin oder feinkristallin, erfolgt die Umsetzung rascher oder langsamer, was ebenfalls die Ausbeute an freierwerdenden Gas beeinflusst.

Bei der Begasung von Gebäuden spielen nun solche Unregelmäßigkeiten meist keine große Rolle. Bei der Begasung von Pflanzen in geschlossene Räume, wo nur verhältnismäßig geringe Schwankungen der Begasungskonzentration zulässig sind, sind sie jedoch sehr zu beachten, weil sonst entweder die Pflanze geschädigt oder der Begasungserfolg in Frage gestellt wird.

Auch die Verunreinigungen der Cyansalze spielen im allgemeinen nur eine Rolle bei der Pflanzenbegasung, der geringe Gehalt an Chloriden, z. B. im Schlempocyannatrium macht dieses für die Raumbegasung ungeeignet. Daher ullegt man hierfür nur hochprozentige Cyansalze zu verwenden und dabei genau auf die wichtigen Schwefelsäure-Wasser-Verhältnisse zu achten. Die Schwefelsäure muß frei von nitrösen Gasen sein, andere Mineralsäuren kommen praktisch nicht in Frage, denn die Schwefelsäure hat den großen Vorzug, daß die bei ihrer Verdünnung entstehende Erwärmung die Gasentwicklung und Ausbeute wesentlich beeinflusst. Salzsäure ist zwar billiger, führt aber zu einer Verminderung der Ausbeute um 15—20%. Als Schwefelsäureersatz wird neuerdings öfters Natriumbisulfat emp-

<sup>\*)</sup> Auch W. Moore (*Jour. chem. Technol.* 1932/33, 3, 729/30) zeigt, daß nur 7-fach verdünnte Schwefelsäure gute  $\text{HCN}$ -Ausbeuten ermöglicht. Ist weniger Wasser vorhanden, so entsteht ein Gemisch von  $\text{HCN}$  und  $\text{CO}$ , bei Anwendung reiner konzentrierter Schwefelsäure entsteht fast reines  $\text{CO}$ , wenn außerdem die Temperatur während der Reaktion steigt, erhält man  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{SO}_2$  und bei hohen Temperaturen ein reines Gemisch von  $\text{CO}_2$  und  $\text{SO}_2$  ohne Anteile von  $\text{HCN}$ .

fohlen, das auch schon Sieverts und Hermsdorf<sup>127)</sup> vor längerer Zeit vorschlugen (1 kg NaCN wird in eine 50%ige heiße Lösung von Natriumbisulfat eingetragen). Auch wasserfreies Aluminiumsulfat u. a. ist vorgeschlagen worden (D.R.P. 358 124 (1917), s. auch 385 556 (1921) und Span P. 129 387 (1933)).

Wegen der Empfindlichkeit der Pflanzen werden die Begasungen nach der Potmethode nachts vorgenommen, da die warmen Gase in der Tageshitze Schädigungen hervorrufen, die in ihrem Ausmaß auch von der Intensität der Assimilation abhängig sind.

Die Potmethode ist zweifellos das billigste Verfahren der Blausäurebegasung, wenn man nur die dazu erforderlichen Materialien, Cyannatrium, Wasser und Schwefelsäure berücksichtigt und die mit ihrer Technik zusammenhängenden Nachteile in Kauf nimmt. Sie hat aus diesem Grunde und auch wegen ihrer primitiven Technik verbreitete Anwendung gefunden.

Eine besondere Abart der Potmethode stellt das gelegentlich benutzte Verfahren dar, Cyannatriumlösung aus geeigneten Tonbehältern in die Schwefelsäurelösung laufen zu lassen.

#### b) Blausäure-Generatoren (Cyanofumer).

Man hat die mit dem Bottichverfahren verbundenen Nachteile verschiedentlich zu beseitigen versucht, und zwar meist durch Konstruk-



Abb. 9

Generator für Baum-  
begasung (Cyanofumer).

tion von Apparaten, die gestatten, aus größeren Vorratsmengen abgemessene Mengen Schwefelsäure und Cyannatriumlösung in einen Reaktionsraum zusammenzubringen und dort gewünschte Blausäuremengen zu entwickeln. Mit solchen Apparaten kann man z. B. in Orangenplantagen von Baum zu Baum fahren (Abb. 9) und verhältnismäßig rasch die erforderlichen Gasmengen dosieren. Für Gebäudedurchgasung\*) haben sich derartige Apparate nur in Spanien und in einigen Ländern Südamerikas eingeführt (Abb. 10), wo ihnen

besonders der Vorzug nachgerühmt wird, daß man das Gas außerhalb der zu entwesenden Räume entwickeln und durch eine Schlauchleitung

<sup>127)</sup> A. Sieverts u. V. Hermsdorf, Ztschr. angew. Chem. 44 (1921) I, S. 3—5. — S. u. E. P. 395 761 (1933).

\*) Betr. Raumdurchgasung mit der Generator s. a. Abbildungen bei W. Trappmann, Schädlingsbekämpfung, Leipzig (1927), S. 363.

einführen kann: die arbeitenden Personen bleiben dann außerhalb der gefährlichen Gasphäre\*).

Abb. 10b zeigt einen derartigen Apparat im Querschnitt. Der untere Teil I dient zur Aufnahme einer bestimmten Schwefelsäuremenge (z. B. 5 l 66-ige  $H_2SO_4$  und 4 l Wasser) und gleichzeitig als Gasentwicklungsraum. Der obere Teil des Apparates ist durch einen

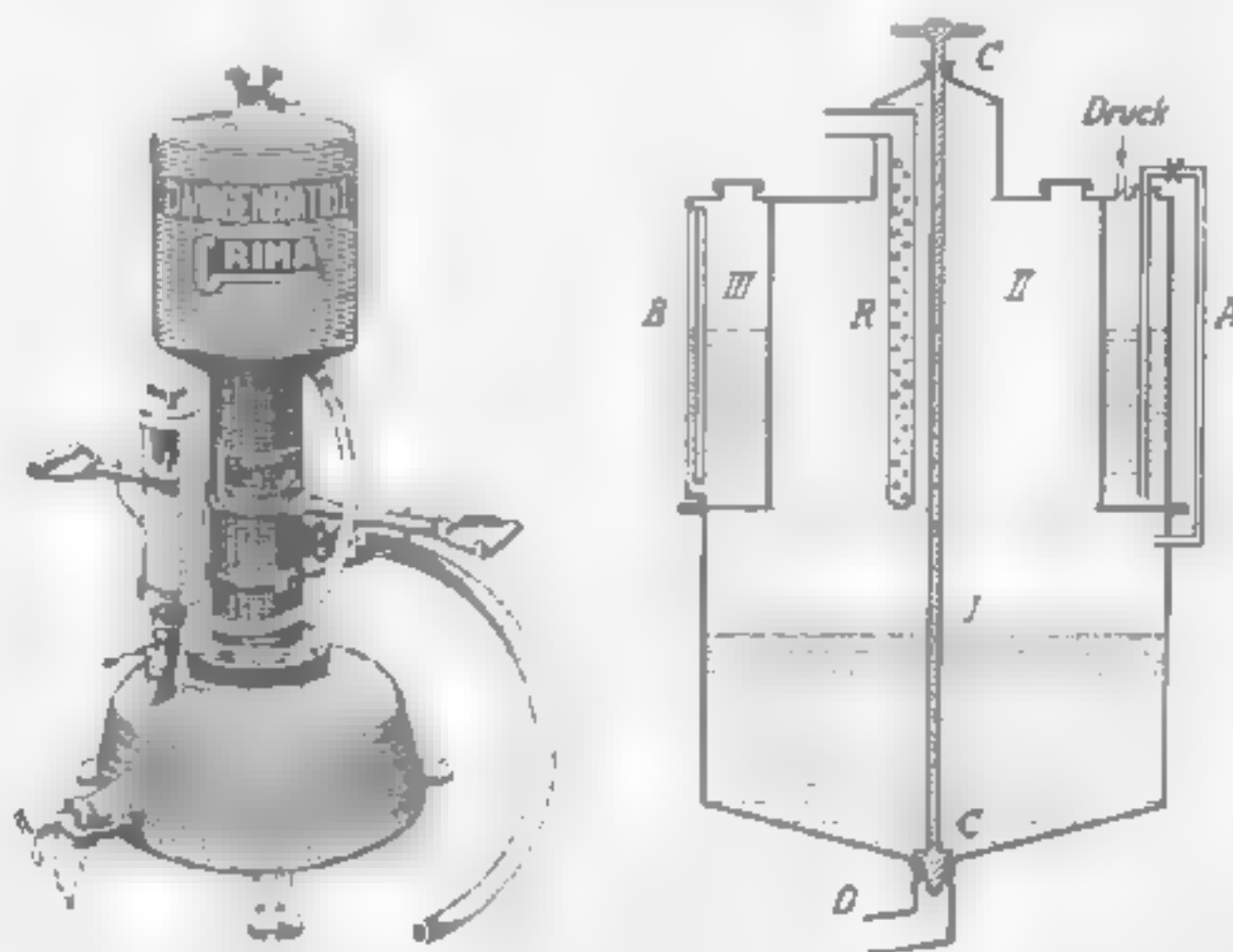


Abb. 10.

a) Blausäuregenerator für Raumdurchgasung      b) Skizze eines anderen Modells im Querschnitt.

Zwischenmantel unterteilt in einen Gasraum II und ein ringförmiges Gefäß III, das die  $NaCN$ -Lösung (etwa 10 l einer 30%igen Lösung) enthält: die in I entwickelten Blausäuregase entweichen durch R und die anschließende Leitung. Die jeweils anzusetzende Cyanidnatriumlösung (gelegentlich mit dem Decknamen „Prussigeno“ bezeichnet) wird durch A abgelassen und ihr Stand bei B abgelesen. Das Ventil C dient zur Öffnung eines Stutzen D am Boden des Apparates zum Ab-

\* In Deutschland sind derartige Generatoren nur versuchsweise zur Anwendung gekommen, erstmalig in Haldingsfeld 1917 (vgl. H. W. Frickhinger, Ztschr. angew. Entomologie, 1 (1918), 129–140 (Abb.)).

lassen der Rückstände. Dieser einfache Apparatetyp hat die verschiedensten Modifikationen erfahren, ohne daß aber das hier geschilderte Prinzip geändert worden wäre.

Derartige Blausäuregeneratoren vereinfachen das Arbeiten mit Cyannatrium bzw. Blausäure nur bedingt; sie bringen neben den Erleichterungen auch neue Nachteile mit sich. Die in den Gefäßen sich ansammelnde Rückstandsflüssigkeit hält große Blausäuremengen fest, wodurch ihre Beseitigung nicht ungefährlich wird. Vor allem aber konnte noch keine Konstruktion gefunden werden, die eine einigermaßen zuverlässige Dosierung ermöglicht: es ist insbesondere immer von der Menge der bereits im Reaktionsgefäß vorhandenen Flüssigkeit und deren Temperatur abhängig, ob die aus dem Cyannatrium frei werdende Blausäure in nur geringem oder erheblichem Maße in der Reaktionsflüssigkeit festgehalten wird, ob also wirklich die gewünschte Gasmenge aus dem Apparat austritt oder nicht. Je kleiner die erforderlichen Gasentnahmen bei bereits größeren Rückstandsmengen sind, um so größer werden die Fehler.

Diese Arbeitsweise hat daher bis heute nur wenig Bedeutung gewonnen, obwohl seit 1911, wo erstmalig in Kalifornien Cyangeneratoren dieser Art in Gebrauch kamen, immer wieder neue Generatormodelle entwickelt worden sind. In der Baumbegasung werden sich die „Cyanofumer“ schwerlich jemals durchsetzen, weil sie nur in ganz großen und breit angelegten Gärten wirtschaftlich arbeiten können (z. Zt. sind sie nur noch in Südafrika in größerer Zahl anzutreffen, wo die genannten Voraussetzungen mehr als anderswo zutreffen; aber auch hier verlieren sie mehr und mehr an Boden). Für die Gebäudebegasung finden sie nur ganz beschränkte Anwendung, da sie für die Entwicklung größerer Mengen Blausäure ganz unbrauchbar und ihnen andere Blausäureverfahren auf diesem Gebiete überlegen sind.

Konstanten der Alkalicyanide	Natriumcyanid	Kaliumcyanid
Molekulargewicht	65,04	91,11
Schmelzpunkt	562,3	623,5
Spez. Gewicht	1,34	1,56
Kristalle regulär, wasserlöslich und farblos.		

## 2. Verfahren mit flüssiger Blausäure.

Die Mängel der Potmethode und die Aussichtslosigkeit der Versuche, sie durch Generatorkonstruktionen zu mechanisieren, führten

in Kalifornien 1917 zu einem kühnen Experiment, der Einführung hochgradiger flüssiger Blausäure in die Praxis der Baumbegasung. Wenn man von der Gefährlichkeit absieht, hat die Anwendung flüssiger Blausäure vor der Verwendung von Cyannatrium und Schwefelsäure besondere Vorzüge. Es gibt zweifellos keine elegantere Methode zur Verdampfung von Cyanwasserstoff und keine genauere und einfachere Dosierungsmöglichkeit als die Zerstäubung einer abgemessenen Menge flüssiger Blausäure. Die flüssige Blausäure eroberte sich daher in kürzester Frist praktisch das ganze kalifornische und einen Teil des spanischen Baumbegasungsgebietes.

Für die Zwecke der Baumbegasung sind besondere Blausäure-Pumpen ausgebildet worden, die mit einem Stoß eine genau abgemessene Menge Cyanwasserstoff versprühen; in Spanien sind es meist kleine Handapparate (Abb. 11), in Kalifornien fahrbare größere Spritzpumpen. Einige Konstruktionen dienen zum Versprühen der flüssigen Blausäure (atomizer), bei anderen wird sie vorher erwärmt und zur Verdampfung gebracht, gasförmig ausgeblasen (vaporizer).



Abb. 11  
Baumbegasung — Pumpe für flüssige Blausäure.

Die Verwendung flüssiger Blausäure hat jedoch neben unbestreitbaren Vorzügen eine Reihe von Nachteilen, die einerseits mit ihrer außerordentlichen Giftigkeit und andererseits mit ihrer Unbeständigkeit und der damit verbundenen Explosionsgefahr zusammenhängen. Der Transport größerer Mengen flüssiger Blausäure bringt Gefahren mit sich, die in vielen Ländern einschränkende Bestimmungen besonders für deren Eisenbahn- und Schiffsverfrachtung veranlaßten<sup>132)</sup>. Im allgemeinen kann flüssige Blausäure nur in einem begrenzten Radius von wenigen 100 km um die Cyanwasserstoff-Fabriken herum

<sup>132)</sup> In Deutschland ist (1931) (IV. 10) dürfen Stahlbehälter, deren Füllung 12 Monate alt geworden ist, nicht mehr in den Verkehr gebracht werden.

<sup>133)</sup> Vgl. f. Deutschland: Deutsch. Eisenbahn-Gütertarif I Abt. A. 7. Berichtigungsblatt 1925/26, S. 150.

Vgl. f. U. S. A. Regulations 1930: Bureau of Explosives, Pamphlet No. 9).



zur Verwendung kommen, weil weitere Entfernungen die Umgehung des Eisenbahntransportes durch Verwendung von Lastkraftwagen erschweren. Von praktischer Bedeutung ist dies nur für die Baumgasungsbezirke in Kalifornien und Spanien, von einem geringen Verbrauch in Frankreich und England abgesehen. Dabei kann meist nur für eine 3- oder 4monatige Haltbarkeit garantiert und muß außerdem noch besondere Vorsicht bei Einlagerung und Verbrauch verlangt werden, was natürlich für Hersteller und Verbraucher oft erhebliche Unannehmlichkeiten mit sich bringt und die Abnahme nur kleiner Mengen sehr erschwert.

Flüssige Blausäure ist unter normalen Lagerungsbedingungen nicht stabil, sondern neigt zu einer Umlagerung in hochmolekulare Produkte, zu der von Blausäure-Herstellern und Verbrauchern gleich gefürchteten Polymerisation. Schon Liebig<sup>129)</sup> beschreibt die Zersetzung der Blausäure (er erwähnt dabei auch als Erster die Möglichkeit, die Polymerisation durch Zusatz von Mineralsäuren aufzuhalten). Nach ihm haben sich zahlreiche andere Forscher mit diesem Problem beschäftigt und Fälle von langsamer Umsetzung oder Detonation der Blausäure geschildert (Campani 1861, Polacchi 1862, Nef 1895, Belloni 1904, Walker 1918/20/21)<sup>130)</sup>. Die Umsetzung kann je nach den äußeren Bedingungen und dem Reinheitsgrade der Blausäure entweder äußerst langsam und ohne merkliche Erwärmung erfolgen oder auch spontan mit großer Geschwindigkeit und unter starker Wärmeentwicklung vor sich gehen; in jedem Falle ist der Polymerisationsvorgang exotherm. Da nun reine Blausäure bei genügend starker Initialzündung zur echten Explosion zu bringen ist<sup>131)</sup> und die bei der Polymerisation freiwerdende Energie gelegentlich der einer solchen Initialzündung gleichkommt, endet dieser Vorgang nicht selten mit einer regelrechten Explosion oder gar Detonation.

Walker berichtet von dem Zerplatzen einer mit Blausäure gefüllten Glasflasche und der Explosion einer blausäureenthaltenden Eisentrommel (durch letztere wurden 30 Fensterscheiben in einem benachbarten Gebäude zertrümmert). Im Juli 1921 explodierte wiederum ein derartiger Eisenbehälter sogar so heftig, daß zwei Pferde getötet und fünf Arbeiter verletzt wurden. Dabei

<sup>129)</sup> J. L. (Anmerkung), Liebigs Annalen 28 (1836), S. 70.

<sup>130)</sup> E. Polacchi, a. a. Centralbl. 1907, I, S. 1403. — G. Salomone, Gazz. Chim. Ital. 42, I (1895), S. 617. — J. U. Nef, Liebigs Ann. 257 (1895), S. 265—359. — M. Walker u. H. N. Kildre, Industrial & Engineering Chemistry 17 (1925), S. 1071.

<sup>131)</sup> Lothar Wöhler u. J. F. Roth, Chemiker-Ztg. 50 (1926), S. 761 bis 763 (Abb.).

diesen Explosionen nicht unbeträchtliche Drücke auftreten, zeigt ein Versuch mit einer Stahlflasche, die mit 90%iger Blausäure unter Zusatz von 0.1% KOH gefüllt war: die auf einen Druck von 22½ Atm. geprüfte Flasche wurde bei der Explosion des Inhaltes vollkommen zertrümmert<sup>142)</sup>. Diese wenigen Beispiele sind aus einer ganzen Reihe bekannter Explosionsfälle herausgegriffen und zeigen die Gefahr, die mit der Einlagerung flüssiger Blausäure verbunden ist.

Als Endprodukt der Polymerisation entsteht eine schwarze oder schwarzbraune amorphe Masse, die chemisch uneinheitlich und schwer zu bestimmen ist. Sie enthält im Falle langsamer Zersetzung der Blausäure meist hellbraune Kristallplättchen, die als Aminmalon-säurenitril ( $\text{NCCHNH}_2\text{CN}$ , Bruttoformel  $(\text{HCN})_3$ ) bestimmt wurden<sup>143)</sup>.

Die Neigung der Blausäure zu Polymerisation ist abhängig von ihren Verunreinigungen und insbesondere ihrem Wassergehalt. Nur absolut reine Blausäure in chemisch ihr gegenüber indifferenten Gefäßen darf als stabil angesehen werden<sup>144)</sup>. Mit steigendem Wassergehalt wächst die Neigung zur Zersetzung, so daß flüssiger Cyanwasserstoff unterhalb eines Gehaltes von 97% HCN praktisch keine Verwendung finden sollte. Besonders hoher Wasserzusatze wie z. B. bei offizineller Blausäure, wirkt allerdings zersetzungs-hindernd. Bei Anwesenheit von Licht erfolgt die Zersetzung wässriger Blausäure beschleunigt unter Bildung von Ammoniak und Ameisensäure. Künstlich läßt sich die Zersetzung durch Erhitzung der Blausäure in Druckgefäßen herbeiführen (Walker). Geringste Mengen alkalischer Verunreinigungen führen in kurzer Zeit zu Verfärbung und Polymerisation, wenn kein „Stabilisator“ entgegenwirkt; die Anwesenheit von Ammoniak und Aminen ist in besonderem Maße gefährlich. Viele Metalloxyde, insbesondere Eisenoxyd, fördern die Zersetzung, so daß Aufbewahrungsgefäße aus Eisen nur unter besonderen Vor-sichtsmaßnahmen verwendbar sind.

Die nachfolgende Abb. 12 gibt einen Eindruck von der äußerst unterschied-lichen Geschwindigkeit, mit der hochprozentige flüssige Blausäure je nach Art der Verunreinigung sich zersetzt: die einzelnen Tagesabschnitte sind im farbigen Original unmittelbar in der jeweiligen Verfärbung der Blausäure angelegt und gehen damit das Fortschreiten der Polymerisation bis zur Bildung des festen Endproduktes wieder.

Da Spuren alkalischer Polymerisatoren durch Säuren eliminiert werden können, ist man dazu übergegangen, der Blausäure geringe Mengen schwacher Säuren zur Stabilisierung zuzusetzen; als der-artige Stabilisatoren sind vorgeschlagen worden: Essigsäure,

<sup>142)</sup> Chem. Techn. Reichsanstalt, Jahresbericht IV (1924/25), S. 2—3; (im Abb.)

<sup>143)</sup> R. Wilppermann, Ber. Chem. Ges. 7 (1874), S. 767.

<sup>144)</sup> Verf. hat seit Ende 1923 ca. 50 cm flüssige Blausäure äußerster Reinheit in einem Gefäß aus Jena-Apparatglas aufgehoben, die jetzt nach 10 Jah-ren noch unverändert ist, obwohl sie anfangs mehrfach auf über 180° erhitzt worden war (bei bis zu 50 Atm. Druck).

	20 % Wasser	( 7 Tage )
	10 % Wasser	( 8 Tage )
	5 % Wasser	( 10 Tage )
	5 % Dimethylamin	( 8 Std. )
	5 % " " " Oxalsäure	( 12 Std. )
	5 % Dimethylamin	( 30 Tage )
	dasselbe " Oxalsäure	( 13 Tage )
	5 % Dimethylamin	( 2 Tage )
	dasselbe mit Oxalsäure	
	0,2 % Dimethylam.	( 15 Tage )
	dasselbe mit Oxalsäure	( unersetzt )
	0,1 % " "	( 24 " )
	dasselbe mit Oxalsäure	( unersetzt )
	1 % Pyridin	( 19 Tage )
	dasselbe mit Oxalsäure	( unersetzt )
	( 6 Tage )	0,1 % Ammoniak
		0,05 % Ammoniak
	0,02 % " "	

Abb. 12. Der polymerisierende Einfluss bestimmter Zusetze zu HN und H<sub>2</sub>O und die chemische Wirkung von Oxalsäure (vgl. S. 52)

oxalsäure (vgl. Abb. 12). Ausserdem enthält Schwefelsäure an geeigneter Menge einen kleinen Prozentsatz an saurem, schwefelhaltigen, saurem und flüchtigem Wasser wie z. B. flüchtige Essigsäureesteren. Der essigsaure Anteil ist als Lösung der Blausäure sehr schädlich, indem er die Abwesenheit von Wasser

Die Verpackung und der Versand flüssiger Blausäure sind je nach dem Verwendungszweck verschieden. In den Insektenbekämpfungsmitteln, Konzentrationen und spritzfähig sind in flüssigen, Behältern von 10–50 kg Inhalt in Speziallastwagen verschickt für den Transport nach diesen großen Behältern wird sie zum Gebrauch

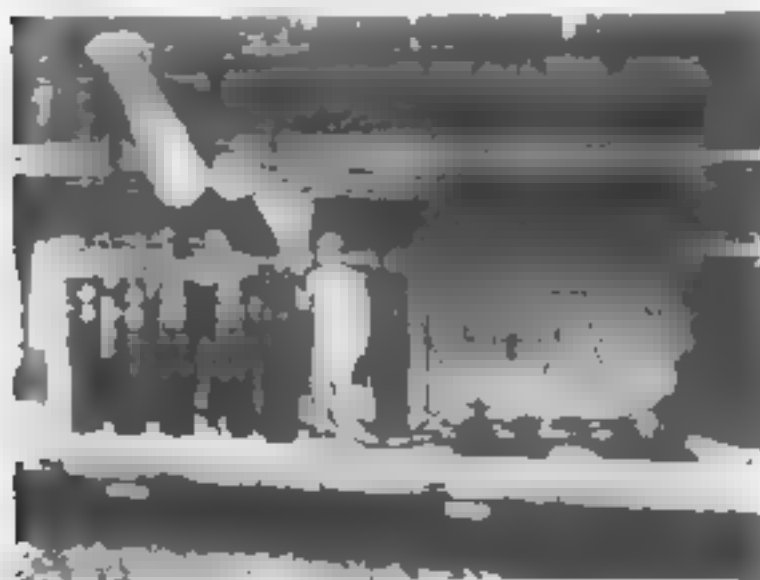
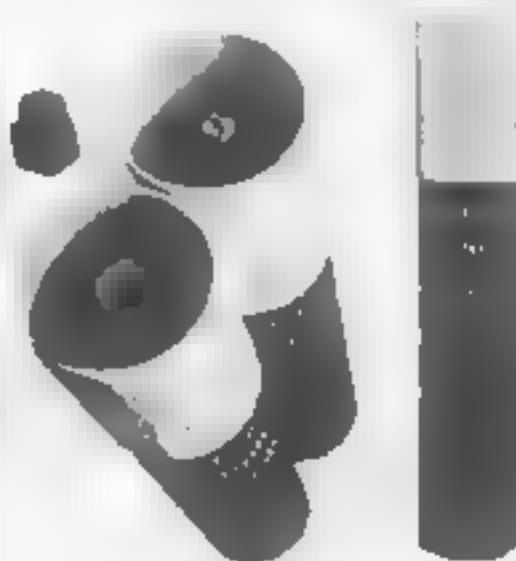


Abb. 12

a) Metallbehälter mit 1000 Liter flüssiger Blausäure (USA).



b) Metallbehälter für flüssige Blausäure (England).

in kleinere Apparate eingefüllt (Abb. 11). Die Behälter müssen kühl gelagert und vor direktem Sonnenlicht und Wasser geschützt werden. Für Zwecke der Gaseinlagerung jedoch in USA, wie in England, können die in Schildhasen (Abb. 13) das sich unmittelbar zum Auflösen des Gases (z. B.  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) oder der flüssigen eignen zum Versamen. In der letzteren wird die flüssige Blausäure in Spezialapparate eingefüllt. Die Behälter enthalten 15–50 kg Blausäure.

### Gibaldi-Verfahren.

Eine besondere Art, ja eigentlich Entartung der Verwertung von flüssigem Cyanwasserstoff zur Schädlingsbekämpfung stellt das sogenannte Gibaldi-Verfahren dar, das zur Hauptsache in Frankreich und Kolonien und in geringen Umfänge auch in England zur

Anwendung gekommen ist<sup>132</sup>). Es handelt sich hierbei um eine Art gewöhnlicher Mineralwasserflaschen, die mit hochprozentiger Blausäure (je 500 cm) gefüllt sind (Abb. 14). Die in England gehandelten



Abb. 14  
Blausäureflasche

Flaschen stecken in Strohhalben und sind mit einer Mischung von Kork, Mehl und Kalk umgeben, um bei Bruch das Auslaufen der Blausäure zu verhindern; in Frankreich wird eine etwa 3 cm dicke Gipsverpackung bevorzugt. Aus diesen Flaschen wird die Blausäure am Verwendungsorte in Schalen geschüttet und so zur Verdunstung gebracht; wenn kein wertvoller Fußbodenbelag zu beachten ist, wird der Flascheninhalt gelegentlich auch direkt auf den Boden ausgegossen. Diese Art der Beschickung ist zweifellos einfach, zumal die Flaschen nur mit Blechhalben verschlossen (sog. Kronenverschluß) und mit einem einfachen Blechflaschenöffner zu öffnen sind (gelegentlich wird sogar

empfohlen, sie am Verwendungsorte einfach zu zertrümmern).

Als Warn- und Reizstoff (vgl. S. 41) ist der Galardi-Blausäure ein Zusatz von 5% Bromcyan beigemischt; als Stabilisator soll eine gesättigte Oxalsäurelösung, die in Höhe von 6% zugegeben wird, wirken. Daß trotzdem noch Fälle von Polymerisation auch bei diesem Verfahren vorkommen, ist vielleicht auf den hohen Wassergehalt, die die Oxalsäurelösung mit in die Blausäure hineinträgt, zurückzuführen.

Zu der möglichen Polymerisationsgefahr kommt eine gesteigerte Bruchgefahr durch die Verwendung von Glas als Verpackungsmaterial, was sich als ausreichender Grund gegen eine weitere Verbreitung des Galardi-Verfahrens erwiesen hat. Ein anderer Nachteil der Glasflaschen gegenüber den Stahlflaschen ist die Tatsache, daß ihr Inhalt nicht fein versprüht werden kann, sondern ausgeschüttet werden muß; dies beeinflußt natürlich die Verdampfungsgeschwindigkeit ungünstig; ganz zu schweigen von etwa im Fußboden aufgesaugten Blausäuremengen und entsprechenden Konzentrationsverlusten. Auch der hohe Anteil an Warn- und Stabilisatorlösung behindert die Gasabgabe, was von seiten der Hersteller nur irrtümlicherweise als Vorzug gepriesen wird.

<sup>132</sup>) Fr. P. 672 205, Sp. P. 141 572, I. P. 277 223, Belg. P. 350 099.



gern in Kauf genommene „Verunreinigung“ von ca. 10% Chlorkohlensäuremethylester ( $\text{ClCOOCH}_3$ ). Das resultierende Gemisch siedet bei  $96^\circ$  und hat eine Dichte von 1.08 als Flüssigkeit (bez. auf Wasser) und 2.98 als Gas (bez. auf Luft). Flüchtigkeit und Diffusionsvermögen genügen trotz des großen Molekularvolumens für Begasungszwecke durchaus, wenn die Flüssigkeit im Raume fein versprüht wird<sup>147)</sup>. Das genannte Estergemisch ist bei Abwesenheit größerer Mengen Wasser beständig; kleine Anteile Wasser führen solange zu partieller Zersetzung, bis das Wasser verbraucht ist; der Chlorkohlensäureester wird dabei in Kohlensäure, Salzsäure und Alkohol, der Cyankohlensäureester in Oxalsäure und Ammoniak gespalten, so daß die Zersetzung an der Bildung von Ammoniumchloridkristallen erkennbar ist. Im gasförmigen Zustand ist das Gemisch auch gegen Wasserdampf beständig.

Die Anwendungsweise des „Zyklon A“ war außerordentlich einfach: es brauchte nur mit einem einer Pflanzenspritze ähnlichen Apparat unter 5–10 Atmosphären Druck mittels einer metallischen oder anderen Leitung (etwa durch das Schlüsselloch) in den zu entwesenden Raum eingeblasen und fein zerstäubt zu werden. Die Giftwirkung des Zyklongases war, auf gleichen Cyangehalt bezogen, erheblich größer als die einer entsprechenden Blausäuremenge<sup>148)</sup>, trotzdem mußten wegen des hohen Molekulargewichtes immer noch wenigstens 20 g des Estergemisches pro Kubikmeter zur Anwendung kommen. Beschädigungen von Metall, Holz, Leder, Wolle usw. traten dabei nicht auf.

Der Gehalt an Chlorkohlensäureester hatte neben dessen stabilisierenden Eigenschaften (vgl. S. 51) einen ganz besonderen Wert. Das Zyklon A war das erste Blausäureprodukt mit ausgesprochener Warneigenschaft<sup>149)</sup>. Der Chlorkohlensäuremethylester besitzt eine außerordentlich starke Reizwirkung auf die Augenbindehaut und die Nasenschleimhäute; dadurch wird jeder, der unbefugt und unwissend in einen mit „Zyklon A“ beschickten Raum eindringen will, sofort beim Betreten abgeschreckt und zurückgewiesen. Die Kombination von Blausäure und „Reizstoff“ hat später beim „Zyklon B“ weitere Vervollendung erfahren und wird daher bei dessen Beschreibung noch eingehend zu würdigen sein. Daß sich die Begasung mit „Zyklon A“ trotz seiner offenbaren Vorzüge auf die Dauer nicht durchsetzen, sondern dem heute weitverbreiteten „Zyklon B“ weichen mußte, liegt nicht zuletzt

<sup>147)</sup> W. Rasch, Ztschr. Desinfektion 6 (1921), S. 160.

<sup>148)</sup> F. Flury u. A. Hase, Munch. med. Wochenschr. 67 (1920), S. 27.

<sup>149)</sup> D. R. P. 351 891 (Flury-Patensch. 1920).

an den Schwierigkeiten, die mit der Herstellung eines solchen Stoffes unmittelbar nach dem Kriege verbunden waren<sup>120)</sup>. Weiter aber waren daran auch wirtschaftliche Gründe beteiligt, insbesondere die doch verhältnismäßig hohe Dosierung; ausschlaggebend waren schließlich die Vorzüge des „Zyklon B“: eine Aufsaugung flüssiger Blausäure in Kieselgur, die mit dem „Zyklon A“ nichts weiter als den Namen gemeinsam hat, weil sie eben an dessen Stelle treten sollte.

#### b) Chloreyan.

Von den Halogencyaniden ist einzig Chloreyan in reiner Form gelegentlich für Durchgasungszwecke, und zwar zuerst von Neifert und Garrison<sup>121)</sup> und später von Flury und Hase<sup>122)</sup>, vorgeschlagen worden. Die Dichte des gasförmigen Chloreyans beträgt 2,5 gegen Luft; die Diffusionsfähigkeit ist daher geringer als die der Blausäure, was besonders gegen die Verwertung reinen Chloreyans für Durchgasungszwecke spricht. Reines Chloreyan ist zudem noch zersetzlicher als Blausäure und teurer in der Herstellung. Auf der anderen Seite spielt es eine große Rolle als Zusatz zu Blausäure, und zwar sowohl als Insektizid als auch als Warnstoff und Stabilisator. Eine große Reihe von Patenten zeugt von dem Interesse, das dieser Möglichkeit allgemein gewidmet wird<sup>123)</sup>. In den Vereinigten Staaten ist seitens der Gesundheitsbehörde ein Verfahren zugelassen, das die Erzeugung chloreyanhaltiger Blausäuregasgemische aus Cyannatrium, Kochsalz, Salzsäure bzw. Natriumbisulfat und Wasser gestattet (Public Health Reports, Washington, 1928, S. 2658).

### 4. Flüssige Blausäure in aufgesaugter Form.

#### Zyklon B.

Rückblickend darf behauptet werden, daß das oben beschriebene Zyklon A vor allem die Aufgabe erfüllt hat, in weiten Kreisen das Vorurteil gegen die Verwendung von Blausäure überhaupt und die daraus erwachsenden praktischen Hemmungen zu beseitigen. Das fiel

<sup>120)</sup> L. Gäßner, *Riv. Intern. Ing. Sanit. ed Urb.* 1 (1933), S. 115.

<sup>121)</sup> J. E. Neifert u. G. L. Garrison, *Oil, Paint u. Drug Rep.* 98 (1920), S. 59.

<sup>122)</sup> Vgl. W. Trappmann, *Schädlingsbekämpfung*, Leipzig (1927), S. 349 u. 351.

<sup>123)</sup> D. R. P. 476 427, 476 428; E. P. 196 324, 258 324, 127 650; U. S. P. 1 577 075, 1 596 175, 1 585 731.



um so leichter als es erstens „nur“ ein Blausäurederivat und nicht reine Blausäure war und zweitens, weil es eben durch die Kombination mit einem stark wirkenden Warnstoff viel von seiner Gefährlichkeit zu verlieren schien. In die Zeit seiner größten Anerkennung, die Jahre 1920–1923, fällt dann die Ausarbeitung des Zyklon B-Verfahrens<sup>154)</sup>.

Die zeitraubenden technischen Mängel der Polymethode, die Gefahr der Polymerisation der flüssigen Blausäure, die Schwierigkeit des Transportes großer Behälter, alles das kam in Wegfall durch die Aufsaugung der flüssigen Blausäure in einem geeigneten porösen Trägermaterial und dessen Aufbewahrung in einfachen aber starken Blechdosen. Warnstoffe und Stabilisatoren wurden in entsprechender Modifikation mitübernommen und so die mit dem Zyklon A verfahrensgemäß verbundene Sicherheit auf das Zyklon B übertragen.

Wesentlich für das Zyklon B-Verfahren (die Bezeichnung „B“ wird im folgenden der Einfachheit halber weggelassen) ist, wie auch bei den Patentformulierungen zum Ausdruck kommt, zweierlei: die Aufsaugung in einem Trägermaterial und Vereinigung von Blausäure und Warnstoff bzw. Stabilisator in diesem Trägermaterial.

Die Aufsaugung in einem geeigneten Trägermaterial erhöht die Haltbarkeit und damit die Lagerfähigkeit der flüssigen Blausäure: ihre Verteilung in die zahllosen Poren und die große Oberfläche eines porösen Materials wirkt polymerisationshemmend, auch wenn kein Stabilisator zugefügt ist<sup>155)</sup>. Das poröse Trägermaterial erhöht ferner die Transportfähigkeit der Blausäure; es läßt sich durch einen Versuch leicht zeigen, daß eine nur mit flüssiger Blausäure gefüllte Blechdose beim Fall aus einigen Metern Höhe beim Aufschlagen auf den Boden aufplatzt, während eine mit der entsprechenden Menge blausäuregetränktem körnigen Materials gefüllte Dose höchstens starke Einbeulungen erleidet; die Flüssigkeit in der Dose gibt nicht nach, die körnige Füllung läßt sich zusammendrücken. An Stelle starkwandiger schwerer Metallbehälter können daher für Zyklon ohne Gefahr dünnwandige Blechgefäße verwandt werden. Die Aufsaugung bedeutet ferner eine Gefahrenminderung, weil selbst im Falle einer Beschädigung des Transportbehälters nie sofort eine große Flüssigkeitsmenge, sondern nur verhältnismäßig geringe Gasmengen austreten: Risse, Poren und ähnliche Fehler im Transport-

<sup>154)</sup> D. R. P. 138818 (Heerd) 1922)

<sup>155)</sup> D. R. P. 117913.

material haben, daher wenn eine, in technischer Hinsicht unangenehme Verlust an Blausäuregehalt nicht über Langbücksfäße zur Folge. Vor allem wird durch die Aufhängung die Verwendungs-fähigkeit der Blausäure erhöht: Geräte mit fester Füllung sind vorteilhafter zu handhaben als solche mit flüssigem Inhalt: dünnes Material läßt sich einfach auf Unterlagen ausbreiten als flüssige Blausäure; letztere ist besonders wichtig für chemische Verdampfung der Gesamtmenge und die Erzielung einer schnell ansteigenden Gaskonzentration. Die Verpackung ermöglicht die Herstellung großer und kleiner Einheiten, und erleichtert so die verlustfreie Dosierung.

Abb. 15 zeigt eine Reihe handelsüblicher Zyklonpackungen von 100 g CN bis 1200 g CN enthaltend, und die üblichen Trägermate-

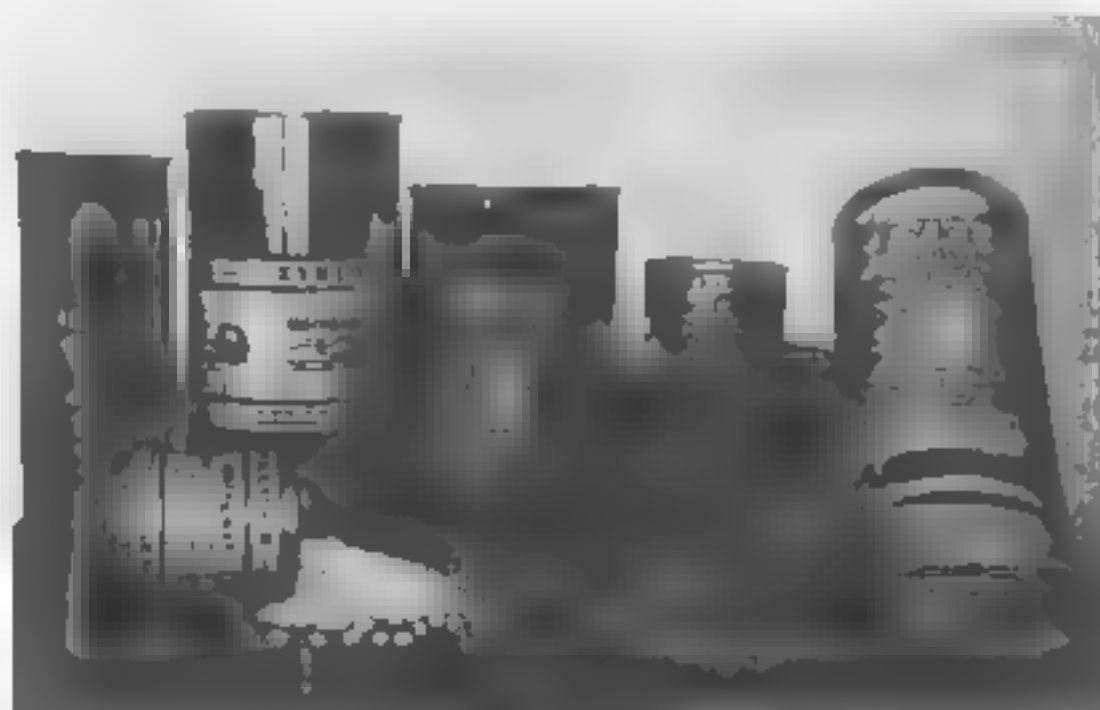


Abb. 15

100g Kieselerde      100g Holz      100g Kieselerde  
Zyklon-Essen mit verschiedenen Trägermaterialien.

rialien: Kieselgur, „Kiesel“-Würfel, Pappus heißen. Die abgebildeten Dosen haben eine Wandstärke von 0,35 bis 0,42 mm und halten daher je nach dem Durchmesser einen Innendruck von 6—10 Atü aus.

Besonders Schwierigkeiten können bei der Wahl des für die Aufsaugung erforderlichen Materials vorhanden sein, wie schon viele unbrauchbare oder nur beschränkt brauchbare Vorschläge gemacht wurden. So ist z. B. die Verwendung von Aktivkohle nicht ratsam, weil diese die Blausäure nicht nur mechanisch aufnimmt, sondern unter Wärmebildung absorbiert; dies führt, abgesehen von

der gefährlichen Wärmetönung, später zu einer entsprechenden Hemmung der Gasabgabe; das gleiche gilt auch von Holzkohlengrieß. Die durch Patent<sup>(135)</sup> geschützte Verwendung von Filz erscheint praktisch ausgeschlossen, weil Filz trotz guten Saugvermögens noch viel zu voluminös bleibt und dazu neigt, bei leichtem Druck oder Stoß die aufgenommene Blausäuremenge in weisse wieder abzugeben. Auch das mehrfach empfohlene Seesegel ist in der handelsüblichen Form für Zwecke der Blausäureaufnahme nicht geeignet, da es mit Blausäure eine klumartige Paste bildet. Neuerdings wurde Halbkoks als Trägermaterial vorgeschlagen, jedoch ist die Saugfähigkeit dieses Materials viel zu gering, von dessen anderen Nachteilen ganz abgesehen.

Bewährt haben sich bis jetzt dreierlei poröse Materialien, nämlich gebrannte Kieselgur in körniger Form („Diagrit“), ein besonders voluminöser hergestelltes Gipsprodukt in Würfelform („Ereco“)<sup>(137)</sup> und ein äußerst saugfähiges und chemisch einwandfreies Holzfasermaterial in Scheibenform. Diese drei Produkte erfüllen vor allem die Forderung nach guter Saugfähigkeit, fester Struktur, niedriger Alkalinität und niedrigem Wassergehalt. Das Holzfasermaterial läßt sich auch in kleinerer Unterteilung in flusengroßen Stücken o. ä. verwenden, doch wird dann die Raumnutzung stark o. ungünstiger.

Neben den Vorzügen der Aufsaugung besitzt das Zyklon eine weitere Eigenschaft, die es vor anderen Blausäuremitteln auszeichnet: seinen Gehalt an Reiz- bzw. Warnstoffen, die gleichzeitig mit der Blausäure verdunsten. Der Gedanke der Zufügung von Reizstoffen zu Blausäure, um deren Verwendung für die Schädlingsbekämpfung zu erleichtern, stammt von dem bekannten Pharmakologen Flury<sup>(138)</sup>. Der Warnstoff soll das Betreten von Bäumen, welche die schädlichen Blausäurekonzentrationen enthalten, unmöglich machen. Der hierzu erforderliche Reizstoff muß also in geeigneter Weise von vorneherein mit der Blausäure gekoppelt sein und mit ihr gemeinsam verdunsten. Es gibt außerordentlich viele chemische Stoffe, welche die Schleimhäute (insbesondere die Augenbindehaut) und die Atmungsorgane reizen; die obige Bedingung wird jedoch nur von sehr wenigen erfüllt. Der Fall eines identen Blausäure- und Reizstoffgemisches ist gegeben, wenn der Blausäure ein Reizstoff als Vorwarner beigegeben wird, der eine höhere Dampftension und eine bessere Diffusionsfähigkeit hat als sie selbst (ihre also bei der Abdampfung gewissermaßen vorgeht), und wenn sie daneben einen zweiten Reizstoff mit etwas geringerer Dampftension und Diffusionsfähigkeit als Nachwarner enthält, dessen letzte Reste erst zur Verdunstung kommen, wenn die Blausäurekonzentration bereits abklingt<sup>(139)</sup>. Das Zyklon-Gemisch kommt einem solchen Idealfalle ziemlich nahe.

<sup>(135)</sup> Fr. P. 636 425; E. P. 292 547.

<sup>(137)</sup> D. R. P. 499 316.

<sup>(138)</sup> D. R. P. 524 261 (G r e n e r, 1928).

Die Eignung von Reizstoffen für die Schädlingsbekämpfung mit Blausäure ist mehrfach sehr gründlich untersucht worden. Dabei konnte zum Teil auf die Ergebnisse der im Kriege an Kampfgasen angeführten Prüfungen zurückgegriffen werden<sup>129)</sup>. Lehrecke<sup>130)</sup> stellt Reizkurven für die verschiedenen von ihm besonders untersuchten Reizstoffe auf, die er in Beziehung zu der Intoxikationskurve der Blausäure bringt. Bei seiner Prüfung war für die Bestimmung der in Sekunden gemessenen Vergleichswerte derjenige Augenblick



Abb. 16

maßgebend, in dem die Wirkung des Reizstoffes deutlich wird und einen unbefangenen Menschen zum Verlassen des betreffenden Raumes zwingen würde. Dies unterscheidet sich von der für militärische Zwecke verwandten Methode der Kampfstoffprüfung, welche die Ermittlung einer Unverträglichkeitsgrenze vorsah. Das nachfolgend wiedergegebene Kurvenbild zeigt deutlich, daß die Intensität der Reizempfindung nicht direkt proportional der angewandten Reizstoffkonzentration, sondern von dieser in einer Exponentialfunktion abhängig ist (Weber-Fechnersches Gesetz); man erkennt ferner aus den

<sup>129)</sup> J. Meyer, Der Gaskampf u. d. chem. Kampfstoffe, Leipzig (1925), S. 95. — Ch. Dufrainisse u. J. Ch. Bongrand, Compt. Rend. 171 (1920), S. 817. — G. Bertrand, Compt. Rend. 171 (1920), S. 965.

<sup>130)</sup> H. Lehrecke, Centralbl. f. Bakteriologie, Parasitenkunde u. Infektionskrankh. 107 (1927), S. 111—119.

Kurven, mit welchem Anteil die Reizstoffe der Blausäure beigemischt sein müssen, um zu wirken und zu warnen, bevor eine Vergiftung eintreten kann.

Wesentlich für die Wahl des Reizstoffes ist ferner die Art, wie sich die Diffusionsgeschwindigkeit des Reizstoffes durch Abdichtungsmaterial, Zimmerwände usw. zu der Diffusionsgeschwindigkeit der Blausäure verhält. Pohl und Tesch<sup>101)</sup> haben gezeigt, daß z. B. das Chlorpikrin trotz seines sehr viel größeren Moleküls durch Wandmaterial aus Bimsbeton, Gips u. ä. ebenso rasch hindurchgeht, wie die Blausäure selbst, so daß seine Warnwirkung nicht nur auf den unter Gas gesetzten Raum beschränkt ist, sondern sich auch auf Nebenräume ausdehnt, die durch eindringende Gasspuren gefährdet werden könnten.

Die Beständigkeit der Zyklon-Mischung kommt der einer absolut reinen Blausäure gleich. Wie schon angedeutet wurde, ist bei dem Zyklon eine chemische Stabilisation durch Oxalsäure o. ä. mit einer mechanischen Stabilisierung durch Aufsaugung in porösem Material verbunden. Diese zwei in ihrem Mechanismus gänzlich verschiedenen Stabilisationswege ermöglichen eine außerordentlich lange Lagerzeit. Die Praxis hat bewiesen, daß das Zyklon mehrere Jahre lang ohne Gefahr eingelagert werden kann, sofern nicht äußere Einflüsse (abnorm hohe Temperaturen oder große Raumfeuchtigkeit) das Dosenmaterial durch Druck oder Korrosion schädigen. Das Zyklon ist daher auch — von den festen Cyansalzen abgesehen — das einzige Blausäurepräparat, das lange Transporte über Land und über See und Lagerung auch in den Tropen ohne Risiko verträgt.

Die Blechdosen, die als Behälter für das Zyklon dienen, sind genau nach Art von Konservendosen durch einfaches Umbördeln der Böden und Deckel unter Zwischenschaltung einer dünnen Gummidichtung abgedichtet. Doch ist sowohl das hierfür erforderliche Gummimaterial wie auch die Art des Verschlusses und die Stärke der dazu verwandten Bleche anders geartet als bei den normalen Konservendosen. Da die Zyklon-Dosen bei normaler Lagerung einen Innendruck von  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Atm haben, der in warmen Ländern gelegentlich auch über 1 Atm hinausgehen kann, muß die Blechwand verhältnismäßig stark gewählt werden<sup>\*)</sup>. Man verwendet daher Dosen aus 0,4 mm starkem Blech. Das erschwert auf der anderen Seite außerordentlich den Dosen-

<sup>101)</sup> Th. Pohl u. B. Tesch, Ztschp. Desinfektion II (1926), S. 87—100.

<sup>\*)</sup> Der Innenüberdruck der Zyklondosen ist größer als die entsprechende Dampfspannung reiner Blausäure, weil ein bestimmtes Volumen Luft mit in die Dosen eingeschlossen wird. Eine normale Zyklon-Dose hat daher bereits bei 30° einen Innenüberdruck von einer halben Atmosphäre und bei 40° einen solchen von einer Atmosphäre. Bei 60° beträgt der Innenüberdruck etwa zweiundeinhalb Atmosphären.

verschluß, von jetzt unbedingte Versichtheit zu verlangen muß. Die Prüfung der Zyklon-Packungen durch die Behörden der verschiedensten Länder in Deutschland durch die Chemisch-technische Versuchsanstalt<sup>102)</sup> hat jedoch ergeben, daß diese hinsichtlich der besonderen Gefährlichkeit der Blausäure sehr wichtigen Forderungen von den Herstellern erfüllt werden. Schwierigkeiten sind nur bei Anwendung einer sehr aggressiven Reizstoffes, nämlich des Chlorpikrins, aufgetreten das auf Dichtung und Blechmaterial bei ungünstigen Lagerverhältnissen korrodieren und wirkt die Verwendung korrosionsfesten Dosenmaterials mit Beschichtung eines besonderen Innenüberzuges hat auch dieses Übel beseitigt.

Die Handhabung des Zyklons ist außerordentlich einfach<sup>103)</sup>. Die Dosen können entweder innerhalb der zu begasenden Räume von dem mit Gasmasken geschützten Begasungspersonal mit besonderen Spitzhämmern angeschlagen und zur Entleerung gebracht oder außerhalb der Gebäude an freier Luft mit einem besonderen Gerät geöffnet werden. Bei großen Gebäuden empfiehlt sich nur das letztere: die Dosen werden dann nach dem Öffnen sofort durch Überziehen von Gummikappen wieder verschlossen und innerhalb des zu begasenden Gebäudes (Mühle, Kaserne o. d.) verteilt. Das Begasungspersonal hat dann unter Gasmaskenschutz nur die Gummikappen von den Dosen abzunehmen und den Doseninhalt auf Papierunterlagen auszustreuen (siehe Abb. 17).



Abb. 17

Ausschütten eines Zyklondose

Die Gasentwicklung aus dem Zyklon setzt unmittelbar nach dem Ausstreuen mit großer Heftigkeit ein. Je dünner die Schicht des ausgestreuten Trägermaterials ist, um so rapider ist die Gasentwicklung. Je nach Eigenart der zu bekämpfenden Schädlinge und der zu begasenden Räume hat man es durch Wahl der Streuungsschicht in der Hand, das Maximum der Gaskonzentration sehr rasch oder allmählich entstehen zu lassen. In der Regel wird das Material in einer Schichtdicke von  $\frac{1}{2}$  bis 1 cm ausgestreut, wonach der größte Teil der Blausäure bei Zimmertemperatur bereits nach einer halben Stunde entwickelt ist.

<sup>102)</sup> Chem. Techn. Versuchsanst., Jahresbericht IV (1924/25), S. 28–53.

<sup>103)</sup> W. Rausch, Handb. d. Arbeiterschutzes u. Betriebssicherheit, Berlin 1927, Bd. III, S. 552–559, im Abb. I.

In Deutschland, wo das Zyklon-Verfahren seit 1922 in wachsendem Ausmaße Verwendung gefunden hat, hat man wegen der besseren Streuung und der damit verbundenen rascheren Abdunstung körniges bzw. kleinstückiges Trägermaterial für die Aufsaugung von Blausäure vorgezogen (Kieselgut, „Kiesel“). In Amerika hat man geglaubt, das Verfahren durch Einführung eines scheibenartigen Pappmaterials vereinfachen zu können; die Zyklon-„Discoids“ bringen zwar eine bessere Ausnutzung des Dosenraumes mit sich, sind aber andererseits nicht so bequem auszuschütten, wie körniges Material. Trotzdem haben sich auch die deutschen Hersteller entschlossen, dieses Scheibenmaterial für solche Zwecke zu liefern, wo besondere technische Gründe seine Anwendung vorteilhaft erscheinen lassen. Alle Trägermaterialien haben die Eigenschaft gemeinsam, daß die Blausäure restlos aus ihnen abdampft, so daß sie nach der Begasung und nach erfolgter Lüftung als ungiftig bezeichnet werden können.

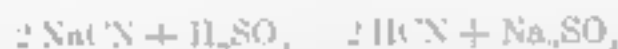
Das Zyklon-Verfahren bewährte sich so gut auf allen Gebieten der Schädlingsbekämpfung, daß es nahe lag, es auch für die Baumbegasung zu versuchen. Unter Verwendung besonderer Dosierungsapparate, die die Entnahme abgemessener Mengen Blausäure aus großen Dosen ermöglichten, wurde Zyklon in ziemlichem Umfange in Spanien, Ägypten, Südafrika und Australien für Baumbegasung gebraucht. Doch hat es sich hierfür nicht durchsetzen vermocht; der hohe Gasdruck in den Büchsen, der bei heißem Wetter leicht zu Verlusten und Belästigung der Arbeiter beim Abfüllen führte, ferner die mangelhafte Verteilung des Gases unter dem Zelt und schließlich die Tatsache, daß das auf den Boden fallende Zyklon zu viel Blausäure in die Erde treten ließ und so zu Wurzelschädigungen führt, ließen seine Verwendung in der Baumbegasung auf die Dauer nicht zweckmäßig erscheinen.

## 5. Cyancalcium.

Während für die Gebäude- und Schiffsdurchgassung in dem Zyklon ein in seiner Technik an Einfachheit und Sicherheit kaum zu überbietendes Blausäureverfahren gefunden worden war und das Bottichverfahren für diese Zwecke nur in wenigen Ländern in geringem Umfange weiter verwendet wird, blieb für das sehr große Gebiet der Baumbegasung die Potmethode lange Zeit konkurrenzlos; nur in Kalifornien und Spanien konnte sich aus den schon geschilderten Gründen die Begasung mit flüssiger Blausäure durchsetzen. Erst vor wenigen Jahren wurde auch die Eignung von Calciumcyanid-Präparaten für dieses Gebiet erkannt. Damit erschien ein neues außerordentlich interessantes Produkt auf dem Markt der Schädlingsbekämpfungsmittel.

Cyancalcium hat die chemische Formel  $\text{Ca}(\text{CN})_2$ . Je nach dem Herstellungsverfahren kann es verhältnismäßig hochprozentig oder auch nur sehr niedrigprozentig gewonnen werden. Das bereits erwähnte amerikanische Calciumcyanid „Cyanogas“ enthält nur 40 bis 50% Calciumcyanid, was einem Gehalt an Cyan von 22,6—28,3% entspricht. An Verunreinigungen sind neben Kalk noch Karbid und Kochsalz enthalten: Buchanan<sup>184)</sup> gibt als durchschnittliche Analyse folgende Werte an: 45% Calciumcyanid (= 25,4% CN), 19,8% Cl, 32,1% Ca, 12,1% Na, 0,9%  $\text{CN}_2$  und 1,9%  $\text{CaC}_2$ . Das hochprozentige Produkt, das „Calcid“ deutscher Herkunft, enthält 88,5% Calciumcyanid und nur 11% CaO und 0,5% diverse Verunreinigungen; es enthält genau 50% CN und übertrifft das amerikanische Produkt an wirksamem Blausäuregehalt um das Doppelte.

Während aus Cyannatrium sich Blausäure nach der einfachen Gleichung



entwickelt, läßt sich Cyancalcium auf einem der Formel nach zwar analogen, aber bedeutend einfacheren Wege umsetzen. Die Blausäure wird aus Cyancalcium lediglich durch Wasser (auch Luftfeuchtigkeit) nach der Gleichung



freigemacht.

Bei Anwendung eines absolut reinen Cyancalciums würde als Rückstand nur Calcium-Hydroxyd bleiben, das an der Luft langsam zu Calcium-Karbonat umgebildet wird. Auch im Falle des hochprozentigen „Calcid“ bleibt als Rückstand nur gelöschter Kalk bzw. kohlensaurer Kalk, da das Präparat neben CaO von vornherein keine anderen Verunreinigungen enthält. Anders verhält es sich mit dem niedrigprozentigen „Cyanogas“, das nach vollendeter Reaktion neben dem Kalk noch Kalkstickstoff und die anderen Verunreinigungen enthält. Letzteres ist von Bedeutung bei der Verwendung des Cyancalciums zum Pflanzenschutz, wo diese Verunreinigungen gelegentlich (z. B. bei Zitronen) Schäden besonderer Art verursachen.

Besonders wichtig ist auch bei dem Cyancalcium die Geschwindigkeit und Dauer der Blausäureabgabe. In der Regel werden die Cyancalcium-Präparate fein verstäuft, um möglichst rasch innigen Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit zu bekommen. Je nach der Menge der vorhandenen Luftfeuchtigkeit erfolgt die Gasentwicklung schneller oder langsamer, vollständig oder unvollständig. Quayle<sup>185)</sup> hat seine dies-

<sup>184)</sup> G. H. Buchanan, Trans. Amer. Electrochem. Soc. 1931 (60), 235—54; Br. Chem. Abstr. 1931 S. 971.

<sup>185)</sup> Bilgardia, Berkeley, Calif. 3 (1928), Nr. 8.



bezüglichen Versuchsergebnisse in dem nachfolgenden Diagramm zusammengestellt, das beweist, daß der absolute Wassergehalt der Luft einerseits und die Reinheit des Cyancalcium-Produktes andererseits die Entwicklung beeinflussen.

Bei der Verwendung von Cyancalcium zur Blausäurebegasung ist aus Gründen, die sich aus der oben beschriebenen Reaktion ableiten,

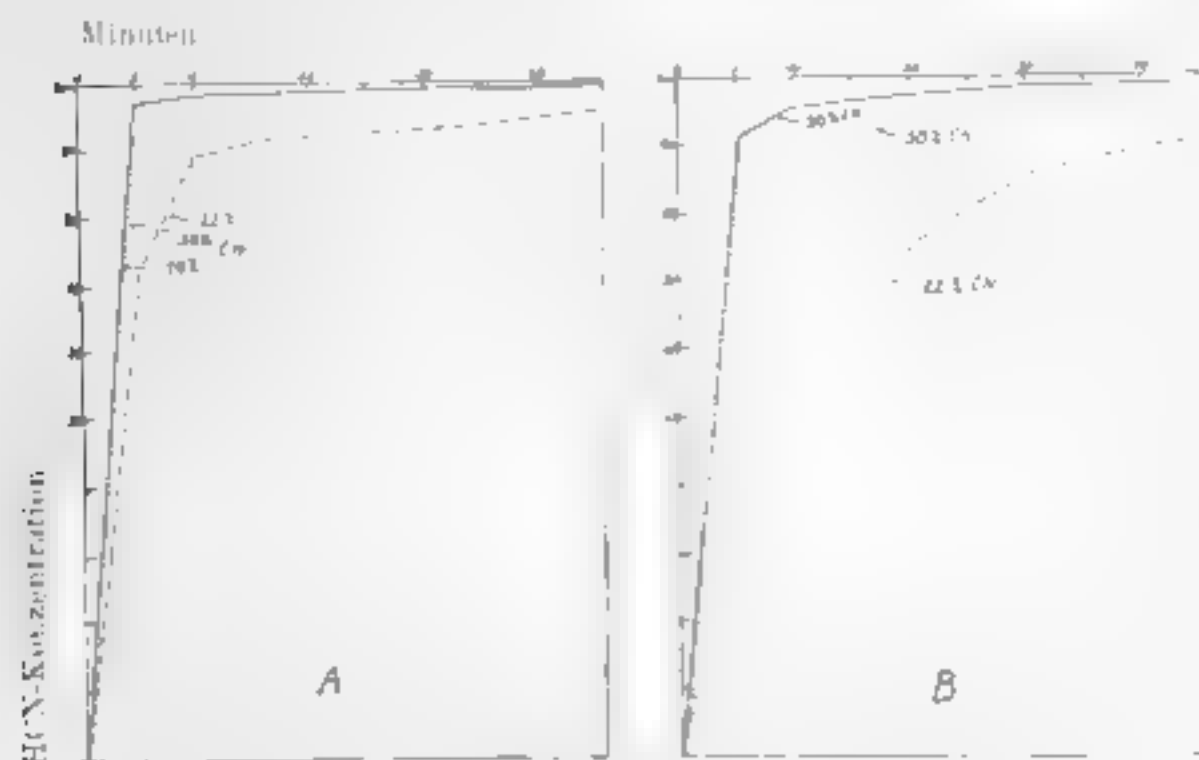


Abb. 15

a) Luftfeuchtigkeit, 58%;  
Temperatur: 23° C.

b) Luftfeuchtigkeit, 22%;  
Temperatur: 25° C.

Die Blausäureentwicklung aus Cyancalcium mit verschiedenem HCN-Gehalt bei unterschiedlicher Luftfeuchtigkeit.

besonderer Wert auf das Vorhandensein einer genügenden Luftfeuchtigkeit zu legen. Bei allen theoretischen Berechnungen darf allerdings nicht vergessen werden, daß die dafür zugrundezulegenden Versuche meist in gasdichten Räumen gemacht werden. In Gewächshäusern mit feuchtem Boden oder unter porösen Zelten, die den Kontakt mit der Außenluft nicht unterbrechen, oder in stark undichten Räumen, die ebenfalls einen Ausgleich mit der Außenluft ermöglichen, wird die im Raum verbrauchte Feuchtigkeit mehr oder weniger wieder ergänzt, sodaß eine gute Ausnutzung des Cyancalciums auch bei anfangs ungenügender Luftfeuchtigkeit zu erwarten ist.

Für die Geschwindigkeit der Gasentwicklung ist neben der Luftfeuchtigkeit in vielen Fällen die Schichtdicke oder Teilchengröße des

ausgestreut oder verstaubt; Cyanhydrat ausnahmslos abgedeckt, da immer nur die äußerste Schicht mit der Luft in Berührung zur Reaktion kommt. Diese selbstverständliche Tatsache findet ihre Ausnutzung darin, daß man das hochprozentige Cyanhydrat meist in Tablettenform preßt, um auf diese Weise seine sehr rasche Gasabgabe zu hemmen<sup>106)</sup>. Die etwa 20 g schweren Tabletten reagieren abge- ihrer festen Pressung und geringen Oberfläche mit sehr langsam mit der Feuchtigkeit und geben ihren Blausäuregehalt daher selbst bei einem Wassergehalt der Luft erst innerhalb vieler Stunden ab. Auf der anderen Seite muß bei der Konstruktion der Versuchsapparate besonderer Wert darauf gelegt werden, daß das aus den Tabletten zur Verstaubung gelangende Pulver äußerst feinst ist. Die bei dem üblichen Verfahren verstaubten Teilchen haben eine Größe von 0,001–0,005 µm und geben ihren Blausäuregehalt bereits innerhalb 2–4 Minuten nahezu 100-prozentig ab.

Die Begasungsverfahren mit Cyanhydrat, insbesondere mit dem hochprozentigen Produkt, zeigen vor den anderen Begasungsverfahren eine Reihe wichtiger Vorzüge, die sie auf bestimmten Anwendungsbereichen im Recht als die modernsten Verfahren gelten lassen<sup>107)</sup>. Dabei wird dem hochprozentigen Material seiner raschen Gasabgabe wegen vielfach der Vorzug gegeben.

Insbesondere bei der Baum-begasung führt die mechanische Verstaubung des Cyanhydrats mittels starker Ventilatoren (Abb. 19) zu einer gleichmäßigeren Gasverteilung als dies etwa bei der Pul-Methode möglich ist; das findet seinen Ausdruck in dem nachfolgenden Dia-



Abb. 19.  
Baumbegasung — Verflüchter für  
hochkonz. Tabletten

<sup>106)</sup> D. R. P. 356,704 (1928), 366,121 (1928), U. S. P. 1,820,994 (1928).

<sup>107)</sup> Vgl. G. Peters, A. Sauer, *Handb. des Pflanzenschutzs* (Frankfurt a/M.), 1931, 126 S. — Ders., *Compte Rendu de la Fumigation des Arbres* (1932), 117 S.

gramm (Abb. 20). Die Bedeutung dieser Tatsache für den Abtötungserfolg ist offensichtlich.

Ein ebenfalls nicht zu unterschätzender Vorzug liegt darin, daß die aus Cyancaleium entwickelten Blausäuregase nicht nur trocken, sondern gewissermaßen auch „temperaturlos“ sind. Die aus dem Ton entweichenden Gase sind feucht und warm, bei der Zerstäubung flüssiger Blausäure ruft die Verdampfungskälte starke Abkühlung und Wasserkondensation hervor; beide Methoden können in Verbindung mit der Blausäurewirkung eine Schädigung der Bäume verursachen (die erstere begünstigt dieser Gefahr durch Verlegung der Begasungsarbeiten auf Abend- und Nachtstunden, bei der letzteren kann außerdem im Winter unter Umständen die Abtötung leiden). Die Gasentwicklung aus Cyancaleium bringt dagegen keinerlei Temperaturver-

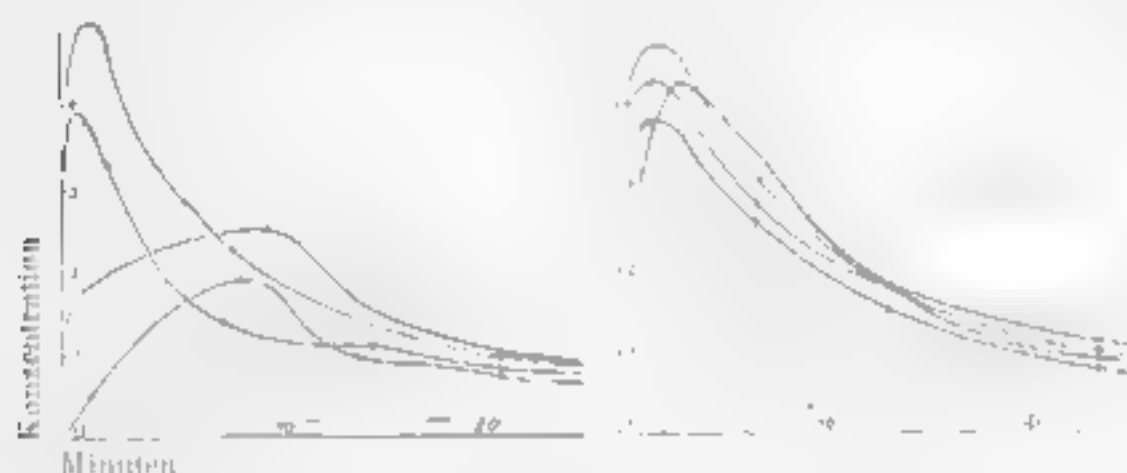


Abb. 20.

a) Potmethode

b) Calcidverfahren.

Konzentrationsverlauf an verschiedenen Stellen über der Zeit

änderung mit sich. Dies ist auch der Grund dafür, daß mit Cyancaleium im Gegensatz zu den anderen Methoden ohne Schaden am Tage begast werden kann, und so die lästige Nachtarbeit in Fortfall kommt.

Am sinnfälligsten unterscheiden sich jedoch die Cyancaleium-Verfahren von den anderen Methoden durch die Eleganz ihrer Handhabung und den Verzicht auf zusätzliche Chemikalien. Der mit der Begasung beauftragte Arbeiter hat z. B. beim Calcidverfahren lediglich die ihm vorgeschriebene Menge Tabletten zu verstäuben und braucht außer seiner Cyancaleiumdose und einem Verstäuber keinen Ballast mit sich zu führen; er hat weder Schwefelsäuretransporte nötig, noch braucht er für die Beschaffung größerer Wassermengen

Sorge zu tragen, eine in gebirgigem oder wasserarmem Gelände (Sizilien, Spanien) besonders fühlbare Erleichterung. Die Verwendung flüssiger Blausäure hat zwar gegenüber der Pottmethode die gleichen Vorzüge, sie weist aber gleichzeitig die mit der Gefährlichkeit ihres Transportes, ihrer Handhabung und Lagerung verbundenen Nachteile auf. Im Gegensatz hierzu erscheint die Handhabung und der Transport z. B. von Cyancalciumtabletten harmlos und ungefährlich. Das Cyancalcium entwickelt innerhalb der Dosen oder Trommeln nur unwesentliche Gasmengen, also keinen Druck, und ist gegenüber dem Verpackungsmaterial indifferent. Das Cyancalcium ist sowohl in seiner niedrigprozentigen als auch erst recht in der hochprozentigen Form praktisch beliebig lange stabil und lagerfähig, wenn es nur luftdicht, also vor Feuchtigkeitszutritt geschützt, verschlossen ist.

Für Gebäudedurchgasungen eignen sich Cyancalciumpräparate nur, wenn geringe Verschmutzungen mit in Kauf genommen werden können, und vor allem: wenn die erforderlichen HCN-Konzentrationen etwa 0,5 Vol. % (6 g HCN/cbm) nicht zu überschreiten brauchen. Die Abhängigkeit der Gasentwicklung aus Cyancalcium von der jeweils vorhandenen Luftfeuchtigkeit bringt es mit sich, daß höhere Gaskonzentrationen nur unter Aufwand eines unwirtschaftlichen Materialüberschusses erreicht werden können; das führt auf der anderen Seite zu dem ebenfalls lästigen Umstand, daß die nach erfolgter Durchgasung zu beseitigenden Rückstände noch beträchtliche Blausäuremengen enthalten. Trotzdem werden z. B. in den Vereinigten Staaten zahlreiche Durchgasungen auch größerer Objekte (Tabaklager, Mühlen) mit Cyancalcium ausgeführt.

Eine besondere Entwicklung verspricht die Bekämpfung der Kaninchenplage mit Cyancalcium zu nehmen: in Australien<sup>100)</sup> hat es sich als eines der wirksamsten und gleichzeitig einfachsten Mittel gegen die kürzlich besonders bedrohlich gewordene Invasion dieser schädlichen Nager bewiesen.

Ein noch wenig erforschtes, aber unter Umständen aussichtsreiches Anwendungsgebiet für Cyancalcium ist die Bodendesinfektion. Ameisen, Mantwurfgrillen und andere Schadinsekten sind bereits mit gutem Erfolge auf diese Weise bekämpft worden; doch ist die Frage der Wirtschaftlichkeit noch zu prüfen, da pro Einheit der Bodenfläche recht erhebliche Mengen des Giftes, gegebenenfalls zusammen mit

<sup>100)</sup> D. E. Stenard, *The Rabbit Menace in Australia*, Sydney 1932.

Streck- und Ködermitteln (Kleie), untergepflügt oder eingegraben werden müssen, um genügend zu wirken.

## 6. Blausäureentwicklung aus organischen Stickstoffverbindungen.

Der Vollständigkeit halber sei noch eine Gruppe von Blausäureverfahren mit Beispielen belegt, die unter Zuhilfenahme hoher Temperaturen stickstoffhaltige organische Stoffe zu cyanisieren suchen. Dies kann entweder durch langsames Erhitzen oder durch Explosionsreaktionen bewirkt werden. Nach dem Vorbild des Schlenkverfahrens (S. 13) werden z. B. Betainpastillen mit einer „Betainlampe“ vergast und dabei Spuren HCN gebildet<sup>(10)</sup>. Aus Gründen der einfacheren Herstellung und besseren Aufbewahrung und der Ungiftigkeit wegen ist auch Betainchlorhydrat vorgeschlagen worden: Tabletten aus Betainchlorhydrat sollen in einem Quarzrohr bei 800–1000° vergast und die Gase in den zu durchgasenden Raum geleitet werden<sup>(11)</sup>.

Ferner sind Brandsätze vorgeschlagen worden, deren stickstoffhaltige Anteile bereits das Cyanradikal (CN-) enthalten und unter günstigen Temperaturbedingungen Blausäure abspalten. Hierzu sind ebenfalls Temperaturen zwischen 700° und 900° erforderlich; schnelle Abkühlung der entstehenden Verbrennungsgase verhindert den Zerfall des gebildeten Cyanwasserstoffes; Sauerstoffüberschuß ist daher zu vermeiden. Derartige stickstoffreiche Stoffe sind Kalkstickstoff, Dicyandiamid, Harnstoff, Hexamethylentetramin u. a.<sup>(12)</sup>.

Auch Explosionsenergien werden für solche Zwecke ausgenutzt. So werden z. B. Sprengstoffe von niedriger Explosionstemperatur und negativer Sauerstoffbilanz mit stickstoffreichen Verbindungen versetzt, die bei explosiver Umsetzung Blausäure entwickeln. In Frage kommen dafür Trinitrotoluol, Pikrinsäure, Dicyandiamid, Hexamethylentetraminpikrat u. a.<sup>(13)</sup>.

Die entwickelten Blausäuremengen sind in allen diesen Fällen gering. Aus 100 g der oben genannten Brandsätze und Sprengstoffe können maximal 4–5 g HCN entwickelt werden. Die Kombination von Sprengwirkung und der an sich wirkungsschwachen Blausäurekonzentration soll zur Vernichtung von Ameisenbauten u. ä. benutzt werden. Praktische Erfahrungen hierüber sind nicht bekannt.

<sup>(10)</sup> P. Bultenberg u. G. Gahrz, Z. f. Unters. Nahr.- u. Genußm. 54 (1927), S. 376–87.

<sup>(11)</sup> H. Stoltzenberg, Die Mühle, Leipzig, 12. 1. 1925.

<sup>(12)</sup> D. R. P. 515 875 (1931).

<sup>(13)</sup> D. R. P. 556 930 (1931).

## V. Gasschutz, Gasrest-Nachweis, Vergiftungsfälle und Gegenmittel.

Je nach den zur Verwendung kommenden Konzentrationen und äußeren Umständen der Begasungen lassen sich drei Stufen des Gasschutzes unterscheiden. Bei der Bannfegasung, Nagerbekämpfung und ähnlichen Freilandarbeiten sind Gasschutzgeräte nicht erforderlich, sondern genügt eine gewisse Vorsicht im Umgang mit der Blausäure; nur in wenigen Ländern (z. B. Ägypten, Italien) wird die Bereithaltung von Gasmasken und Antitoxika verlangt. Für die Gewächshausdurebgasung, Pflanzenquarantäne u. a. in geschlossenen Räumen stattfindende Begasungsarbeiten beschränkt sich der Schutz meist auf die Verwendung von „Schmullern“ (Abb. 3 und 21 a), die die Atmung bei verschlossener Nase durch den Mund durch Filter leiten und dabei die Augen freilassen. Eine Retung der Augen findet bei nur kurzer Einwirkung niedriger Konzentration (bis etwa 2 g/cbm) nicht statt. Bei Ver-

wendung höherer Konzentrationen und insbesondere bei Anwesenheit von Reizstoffen bei Gehäuden- und Schiffsentwesungen sind dagegen Vollmasken (Abb. 17 und 21 b) unentbehrlich. Die Filtereinsätze der Schmuller und Vollmasken enthalten verschiedene Füllungen, je nachdem ob sie nur gegen reine Blausäure oder auch gegen Reizstoffe schützen sollen; in letzterem Falle ist eine Schicht Aktivkohle eingeschaltet<sup>172)</sup>. Über die allgemeine Arbeitsweise von Atemfiltern berichten Engelhard und Pütter<sup>173)</sup>. Atemgeräte mit eigener Sauerstoffquelle, die ohne Heranziehung des Sauerstoffes der umgebenden Luft arbeiten (vgl. Abb. 4 Mitte), werden nur selten zu Begasungsarbeiten benutzt, weil die Wirkungsdauer der Filter für solche Arbeiten vollkommen ausreicht.

Im Rahmen des Blausäure-Gasschutzes spielt der Gasrest-Nachweis eine sehr wichtige Rolle. Es ist einleuchtend, daß bei der hohen Giftigkeit der Blausäure auch noch Spuren des Gases, die bei ungenügender Lüftung etwa in Schlafräumen, Bettzeug u. d. zurückbleiben, verhängnisvolle Wirkung haben können. Es ist daher nicht nur von seiten der Gesetzgeber der verschiedenen Länder, sondern auch schon der Durebgasungsunternehmer und ihrer wissenschaftlichen Berater von vornherein besonderer Wert auf eine entsprechende



Abb. 21

- a) Mundstück-Gerat mit Spezial-Filtereinsatz.  
b) Vollmaske mit Spezial-Filtereinsatz.

<sup>172)</sup> Über alle Fragen des Gasschutzes geben reichlichen Aufschluß die Zeitschriften: „Die Gasmaske“, Berlin (Auer-Gesellschaft); „Drägerhefte“, Lübeck (Drägerwerk).

<sup>173)</sup> H. Engelhard u. K. Pütter, Ztschr. Elektrochemie 38 (1932), S. 906.

Sicherung durch empfindliche Gasproben gelangt worden. Es erübrigt sich, auf die verschiedentlich vorgeschlagenen zahlreichen Gasrestnachweise näher einzugehen<sup>172)</sup>. Wichtig sind nur die Methoden mit Guajakharzlösungen bei Gegenwart von Cupriaalz<sup>173)\*</sup>, ferner mit Benzidinaacetat und Kupferacetat<sup>174)</sup>, sowie mit Methylorange-Quecksilberchloridpapier<sup>175)</sup>. Eine recht interessante Methode mit Natronkalk-Kieselgelplatten<sup>176)</sup> hat keine Verbreitung gefunden. Am besten eignet sich die Methode mit Kupfer- und Benzidinaacetat, die von Sieverts und Hermendorf<sup>180)</sup> für die Begutungspraxis modifiziert wurde (vgl. die Herstellungsvorschriften ebenda). Die Empfindlichkeit dieses Nachweises ist so groß, daß ein mit der betreffenden Lösung befeuchteter Papierstreifen innerhalb 7 Sekunden noch schwach blau anläuft, wenn das zu prüfende Luftgemisch nur 15 mg Blausäure pro Kubikmeter enthält; bei Anwesenheit von 50 mg Blausäure und mehr pro Kubikmeter färbt sich der Streifen sofort tiefblau (es darf allerdings nicht unberücksichtigt bleiben, daß dieser Nachweis auch andere oxydierende Stoffe, z. B. Ferrichlorid, Chlor- und Stickoxyde, anzeigt). Die vorschriftsmäßige Prüfung mit derartig empfindlichen Nachweisen nach vorgenommener Entlüftung scheidet die Möglichkeit aus, daß die anwesenden Rämpfe vorzeitig ihrer Bestimmung zurückgegeben werden.

Trotz dieser sehr weitgehenden Sicherungen durch direkten und indirekten Gasschutz sind im Laufe der Jahre eine Reihe von Vergiftungsfällen vorgekommen, die allerdings fast ausschließlich auf Unvorsichtigkeit und Nichtbeachtung gegelter Vorschriften zurückzuführen sind. Gemessen an dem Umfang der Begutungstätigkeit, sind sie beinahe zu vernachlässigen; im Interesse der Verhütung weiterer Unfälle sind jedoch derartige Vorkommnisse in der Literatur sehr genau, nicht selten auch mit zu weitgehenden Schlußfolgerungen bezüglich des Sektionsbefundes beschrieben<sup>181)</sup>. Im allgemeinen wird der Sektionsbefund

<sup>172)</sup> L. Guignard, *Compt. rend.* 112 (1906), 1. S. 552. — L. Rosen-thaler, *Der Nachweis organischer Verbindungen*, Stuttgart 1914, S. 194. — J. Moir, *Chem.-Ztg.* 34 (1910), S. 561. — G. Anderaab, *Ztschr. analyt. Chemie* 55 (1916), S. 159—163. — J. M. Kolthoff, *Ztschr. analyt. Chemie* 57 (1918), S. 1—15. — F. Koelech, *Zentralbl. f. Gewerbehygiene* 8 (1920), S. 93 u. 101.

<sup>173)</sup> Schönbein, *Pharm. Zentrallalle* 9 (1858), S. 296.

\*1) Dieser Nachweis eignet sich besonders für die Feststellung von Blausäurespuren in Lösungen und gestattet, noch 0,001 mg HCN pro Liter festzustellen.

<sup>174)</sup> C. Pertusati u. E. Castaldi, *Chem.-Ztg.* 37 (1913), S. 339.

<sup>175)</sup> G. C. Sherrard, *Public Health Reports* 43 (1928), S. 1016—22.

<sup>176)</sup> L. Schwarz u. W. Deckert, *Arch. f. Hyg.* 100 (1928), S. 130.

<sup>180)</sup> A. Sieverts u. A. Hermendorf, *Ztschr. angew. Chem.* 34 (1921), S. 3—5. — W. Deckert, *Ztschr. Desinfekt. u. Gesundheitswesen* 22 (1930), S. 81—86.

<sup>181)</sup> *Handb. d. spec. patholog. Anatomie u. Histologie*, Berlin 1930, Bd. X; E. Petri, „Vergiftungen“, S. 208/9. — M. Kohn-Ahrest, XVI. Congrès d'Hygiène-Compte rendu et rapports 1929 (S. 161—182), *Chem. Trade Journ.* 85 (1929), S. 300. — H. Heller, *Ztschr. f. angew. Chemie* 33 (1920) 1. S. 157. — H. Gorbis (Föhner, *Sammlg. v. Vergiftungsfällen* 41 (1931) A 102). — J.

von Fall zu Fall verschieden sein; auf die bisher für den Sektionsbefund angegebenen Charakteristika (Geruch der Leiche nach Bittermandelöl, hellrote Totenflecke u. ä.) sei wegen ihrer teilweisen Fehlerhaftigkeit nicht weiter eingegangen.

Die Behandlung von Blausäurevergiftungen geht von der Absicht aus, die vom Körper aufgenommenen Blausäuremengen so rasch wie möglich in unwirksames Rhodanid überzuführen. Soweit heftige (freiwillige oder künstliche) Bewegungen und Atmung<sup>182)</sup> nicht von selbst dazu führen, wird durch Einspritzung von Stimulationsmitteln (Lobelin<sup>183)</sup> oder Coffein) die Atmungs- und Herztätigkeit angeregt und vor allem durch Einspritzungen schwefelhaltiger Stoffe<sup>184)</sup> wie Na-Thioausfäls, Na-Tetrathionat und colloidalem Schwefel eine Entgiftung versucht. Nach Foresti ist die Wirkung von  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  bei Vergiftungen durch Blausäuremengen, die erheblich größer als die dosis minima letalis sind, selbst in weit vorgeschrittenem Stadium der Vergiftung der Wirkung anderer Gegengifte weit überlegen.

Gelegentlich vorgeschlagen, aber nicht besonders befürwortet als Gegenmittel sind Wasserstoffsuperoxydlösungen (1–3%ig) und Kaliumpermanganatlösungen (1–2%ig). Auch über den Einfluß von Traubenzucker auf den Verlauf von Blausäurevergiftungen ist oft geschrieben worden<sup>185)</sup>, doch dürfte eine Traubenzuckertherapie wegen der erforderlichen Zuckermengen nur in Ausnahmefällen möglich sein. Neuerdings sind auch mit Methylenblau und Natriumnitrit günstige Entgiftungswirkungen erzielt worden<sup>187)</sup>.

Blausäurevergiftungen durch den Magen sind in der Praxis der Schädigungsbekämpfung erst sehr wenig vorgekommen. Als Gegenmittel wird das Einleiten von Eisensulfat und Magnesiumoxyd empfohlen. Auch Natriumnitrit, in 10%iger Lösung intravenös injiziert, soll günstig wirken<sup>188)</sup>.

Es sei an dieser Stelle kurz angedeutet, daß Alkoholgenuß die Empfindlichkeit gegen Blausäure außerordentlich steigert; Alkoholiker sind daher beson-

Braut (Fühner, Sammlg. v. Vergiftungsfällen II [1931] A 159). — H. Betke (Fühner, Sammlg. v. Vergiftungsfällen III [1932] A 219), berichtet i. Zentralbl. für Gewerbehygiene, XIX, N. F. Bd. 9 (1932), S. 49.

<sup>182)</sup> F. Flury, Anweisg. f. Gasschutzdienst (Rotes Kreuz), Berlin 1932.

<sup>183)</sup> W. Leybold, Gas- und Wasserfach, 70 (1927), S. 652. M. Nitsch, Centr. bl. 1928, II, S. 265.

<sup>184)</sup> F. Schankles, Dissertation, Pharmak. Inst., Königsberg 1918. — K. Feyeraabend, Klinische Wochenschrift 7 (1928), S. 1351. — K. Y. Döhring, Dissertation, Würzburg 1928.

<sup>185)</sup> R. Foresti, L'Ateneo parmense, Vol. II, fasc. 6 (1931); Rivista Sud-Americana 20 (1932), S. 628–629.

<sup>186)</sup> R. Schwab, Ztschr. f. d. ges. exper. Med. 67 (1929), S. 513–28. — Chr. Wiegand, Arch. exp. Pathol. Pharmacol. 163 (1931), S. 150–155. — F. Holtz, Münch. med. Wochenschr. 70 (1932), S. 1189–93. — C. L. Williams, Chemical Markets 32 (1933), 1, S. 45–47.

<sup>187)</sup> E. Hug, C. R. Acad. III (1932), S. 519–20.

<sup>188)</sup> C. Mladoveanu u. P. Gheorghiu, Compt. rend. Soc. Biol. 102 (1929), S. 164–165.



ders gefährdet<sup>\*)</sup>. Verschiedene Unglücksfälle sind allein auf diesen Umstand zurückzuführen. (Die Anwesenheit von HCN verhindert die Verbrennung des Alkohols im Organismus<sup>132)</sup>).

Abschließend ist zu sagen, daß die Zahl der im Laufe der Jahre gelegentlich vorgekommenen Begasungsunfälle in keinem Verhältnis zur Giftigkeit der Blausäure steht und nach der Art ihres Zustandekommens kein Argument gegen die Heranziehung der Blausäure zur Schädlingsbekämpfung darstellt. Das Ziel eines 100%igen Erfolges setzt die Verwendung eines wirksamen und daher gefährlichen Mittels voraus. Es ist Sache der Technik, die Fortführung der bisherigen Entwicklung der Begasungsverfahren so zu gestalten, daß sie ohne Einengung ihres Anwendungsbereiches ein Höchstmaß an Zuverlässigkeit und Sicherheit erreichen.

\*) Andererseits bietet das Rauchen einen besonderen Schutz: bei Anwesenheit von Blausäurespuren in der Luft verändert sich der Rauchgeschmack ganz empfindlich (vgl. Gattermann, Liebigs Annalen 357 (1907), S. 319; L. Vainina, Handb. d. präp. Chemie, II (1923), S. 252).

132) W. Fleischmann u. E. Trevant, Biochem. Zeitschr. 232 (1931), S. 123—127.